

## 明 細 書

## 第4級アンモニウム塩および電解質並びに電気化学デバイス

## 5 技術分野

本発明は、第4級アンモニウム塩および電解質、電解液並びに電気化学デバイスに係る。詳しくは、有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性が高い電解質として使用できる機能性材料に関する。

## 10 背景技術

近年、バッテリーやキャパシタをはじめとする電気化学デバイスの出力密度、エネルギー密度向上の要求が高まっており、耐電圧性の観点から電解液は水系よりも有機系が多用されてきている。有機電解液としてはプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にアルカリ金属塩や固体アンモニウム塩を溶解させた例が挙げられ、前者はリチウムイオン電池用の電解液として、後者は電気二重層キャパシタ用の電解液として使用されている。有機電解液は水系に比べて電気伝導性が劣っており、電気伝導性を向上するために有機溶媒や電解質に関する研究が数多くおこなわれてきた。この結果、特許文献1（特開平3-58526号公報）では電気二重層キャパシタの電解質として非対称型アンモニウム塩が示されている。テトラアルキルアンモニウム塩の種類と電気伝導性に関してはUe et al., J. Electrochem. Soc. 141(2989) 1994で詳細に検討されており、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが用いられているのが一般的である。

25 こうした固体状電解質を溶媒に溶解させた非水電解液では、電解液の電気伝導性は電解質の濃度とともに変化する。濃度の上昇とともに電解液中のイオン濃度

が増加することによって電気伝導度が増加するがやがて極大点に達する。電気伝導度が極大点に達し減少し始めるのは電解液中にイオンの数が増すにつれて、溶媒ーイオン、イオンーイオン間の相互作用の増大によって電解質が解離しにくくなり、同時に電解液の粘度が増加するためと考えられている。電解質濃度がさらに増加するとそれ以上解離できなくなり、電解質濃度が飽和する。したがって電解質濃度を高めようとした場合には電解質が溶解しにくくなるといった問題があった。また高濃度の電解質を溶解させた電解液を低温環境下で使用すると塩の析出が生じ、電解液の電気伝導性が悪くなってしまうといった問題も生じる。電解質の解離度を高めるには通常高誘電率溶媒が好まれ、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が使われてきた。また電解質にはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート等が好適に用いられてきたが、これらの電解質は高誘電率溶媒には比較的溶解するものの、常温において2 M程度が限界であり、それ以上の濃度、又は低温域では結晶の析出が生じるといった不具合があった。また低誘電率溶媒にはほとんど溶解せず、電解液としては使用できないレベルであった。

また高電圧を求める使用において、溶媒にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を使用した場合、電解質を高耐電圧タイプに変換しても溶媒の分解電圧に支配されてしまい、従来のキャパシタの動作電圧は2.5 V程度が上限であった。2.5 Vを超える電圧で動作させると電解液（主に溶媒）の電気化学的分解が起こり性能の著しい劣化、ガス発生等の好ましくない現象が発生する。ハイブリッド自動車、電気自動車のような移動体のエネルギーストレージデバイスとしてのキャパシタの応用においてはエネルギー密度の向上が求められており、動作電圧の向上はエネルギー密度を向上させる有効な手段であるが、従来の電解液では耐電圧を向上することが不可能であり、より耐電圧の高い、電解質、溶媒が求められていた。より耐電圧の高い溶媒として鎖状カー

ポネート系が上げられるが、誘電率の低いこれらの溶媒には従来のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート等といった電解質は溶解度が低く、電解液としては使用できないレベルであった。

- 5 近年、融点を常温近傍にもつ塩、或いは融点が常温以下である塩（常温熔融塩）が見出されている。こうした塩は常温において固体であっても通常の電解質に比べて高濃度に有機溶媒に溶解することが知られている。また常温熔融塩は特定の有機溶媒とは任意の割合でまざり合う。それゆえ、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解しても達成できなかった高濃度の電解液が得られ、しかも高濃度で  
10 ありながら低温環境下でも塩が析出するといった問題が生じにくい。さらに常温熔融塩は塩そのものが液体であるため、塩単体を電解液として使用することも可能である。

- 一方、常温熔融塩は液体でありながら、イオンのみからなることから蒸気圧が低く難燃性であることが知られている。それゆえ、常温熔融塩を有機溶媒に高濃  
15 度に溶解することにより、電解液を難燃化することが可能である。

- 代表的な常温熔融塩として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロオロボレート（EMI・BF<sub>4</sub>）が挙げられる。EMI・BF<sub>4</sub>は高い電気伝導性をもちリチウム二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学デバイスへの応用が検討されてきた。しかしながら、イミダゾリウム塩の電気化学的安  
20 定性は4 V程度であり、電気二重層キャパシタへ適用した場合、動作電圧は2.5 V程度が上限となり、応用の幅が広がらない状況である。

- 近年、より広い電位範囲で安定な常温熔融塩が検討されている。例えば、特許文献2（特許第2981545号公報）に示されるようなカチオン成分に脂肪族アンモニウム系の骨格を持つ常温熔融塩は5.8 V以上の耐電圧を有しリチウム  
25 二次電池への適用が可能であるとされている。しかしながら、脂肪族アンモニウム骨格をカチオン成分にもつ常温熔融塩は一般に粘性が高く、電気伝導度が低い

という欠点がある。有機溶媒と混合することによって電気伝導性の改善は見られるが、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導性には及んでいない。

5 特許文献3（WO 02/076924号公報）には、アルコキシアルキル基を導入した脂肪族アンモニウム塩は非水系有機溶媒への溶解性に優れ、低温時における塩の析出が起こりにくいことが記載されているが、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性の高い電解質が求められている。

10 特許文献3に記載されているジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムをカチオンとする常温溶融塩を有機溶媒に溶解させた場合においても、従来の固体状電解質（例えば、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートなど）を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導度には及んでいない。また鎖状カーボネートへの溶解性も満足できるものではなく、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質が求められている。

15 本発明の目的は高い電気伝導性、耐電圧を有する第4級アンモニウム塩を提供することにある。

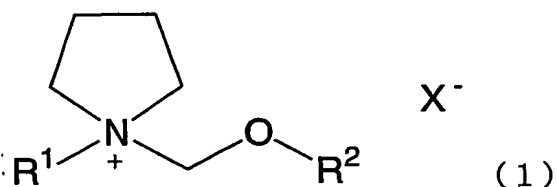
本発明の目的は有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質を提供することにある。

本発明の目的は耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することにある。

20 本発明の目的は溶媒に溶解した場合には、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスを提供することにある。

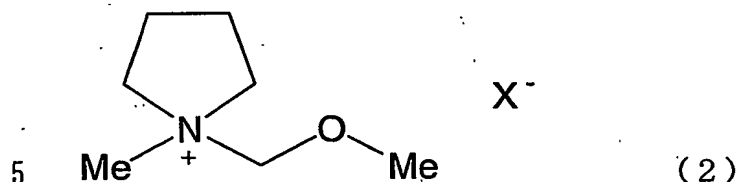
#### 発明の開示

本発明は、式（1）で表される第4級アンモニウム塩であり電解質である。



(式中、 $R^1$ は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。)

また、式 (2) で表される第 4 級アンモニウム塩であり電解質である。



(式中、 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。Me はメチル基を示す。)

本発明者らは、電気伝導性の向上という課題を解決できる新規化学物質を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、式 (1) で表される N, O-アセタール骨格構造を分子内に持つカチオンが、高い電気伝導性を持ち、中でも特にピロリジン骨格と N, O-アセタール基を持つアンモニウムカチオンが電気伝導性、耐電圧、有機溶媒に対する溶解性が高いことを見出した。

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明は式 (1) で表される第 4 級アンモニウム塩であり、第 4 級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンとから構成される。第 4 級アンモニウムカチオンの具体例としては N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオン)、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチル-N-n-プロピルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチル-N-isopropylピロリジニウムカチオン、N-n-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-isopropyl-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-tert-butyl-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオン、N-エチル-N-エトキシメチルピロリ

ジニウムカチオン (N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムカチオン)、  
N-エトキシメチル-N-n-プロピルピロリジニウムカチオン、N-エトキシ  
メチル-N-i s o-プロピルピロリジニウムカチオン、N-n-ブチル-N-  
エトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-i s o-ブチル-N-エトキシメ  
5 チルピロリジニウムカチオン、N-t e r t-ブチル-N-エトキシメチルピロ  
リジニウムカチオンなどが挙げられ、より好ましくはN-メチル-N-メトキシ  
メチルピロリジニウムカチオン (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウ  
ムカチオン)、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-  
エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。含フッ  
10 素アニオンの具体例としては、例えば $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ などが挙げられ、ただし $\text{F}^-$ は含まれない。  
これらのうち好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ などが挙げられ、より好ましくは $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、  
15  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ などが挙げられる。特に好ましいのは $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ である。これらのカチオン成分とアニオン成分との  
組み合わせからなる塩のうち特に優れているのはN-メチル-N-メトキシメチ  
ルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピ  
ロリジニウムテトラフルオロボレート)、N-エチル-N-メトキシメチルピロ  
20 リジニウムテトラフルオロボレート、N-エトキシメチル-N-メチルピロリジ  
ニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウ  
ムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチ  
ルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)、N-エチル-  
N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド、  
25 N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスル  
フォニルイミド、N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムトリフルオロメ

タンスルホラート（N-メトキシメチル-N-メチルトリフルオロメタンスルホラートである。

本発明で得られる第4級アンモニウム塩は、常温で液状を示す常温溶融塩として、該塩そのものを電解液として用いることができる。この場合、1種類を単  
5 独で用いてもよく、また2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明で得られる第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合は、適当な有機溶媒に混合して用いてもよく、有機溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物などが挙げ  
10 られる。例えば、以下の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、プロピレンカーボネートが良い。

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、  
15 ト、ジエチルカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが良い。

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン  
20 などが挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

ラクトン化合物としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメートなどが挙げられる。

25 ニトリル化合物としては、アセトニトリルなどが挙げられる。

アミド化合物としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

スルホン化合物としては、スルホラン、メチルスルホランなどが挙げられる。

好ましくは、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物、スルホン化合物が良い。

これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。好ましい混合有機溶媒としては、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステル、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、鎖状炭酸カーボネート同士、例えば、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、スルホラン化合物同士、例えば、スルホランとメチルスルホランが良い。更に好ましくは、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートが良い。

本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合、電解質濃度は0.1 M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。0.1 Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関しては、分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で固体の塩に関しては、塩が飽和する濃度を上限濃度とする。

本発明の電解質は本発明以外の電解質と混合使用することができる。本発明の電解質と混合して使用する電解質としては、たとえばアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが挙げられ、これらの電解質のうち1種類でも、2種類以上を併用し、混合して使用してもよい。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられ、例えば、6フッ化リン酸リチウム、硼フッ化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、スルホニルイミドリチウム、スルホニルメチドリチウムなどが挙げられ



るがこれらに限定するものではない。ナトリウム塩としては6フッ化リン酸ナトリウム、硼フッ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、スルホニルイミドナトリウム、スルホニルメチドナトリウムなどが挙げられる。カリウム塩としては6フッ化リン酸カリウム、硼フッ化カリウム、過塩素酸カリウム、トリフルオロスルホン酸カリウム、スルホニルイミドカリウム、スルホニルメチドカリウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピラゾリウム塩、ピリジニウム塩、トリアゾリウム塩、ピリダジニウム塩などが挙げられるがこの限りではない。テトラアルキルアンモニウム塩としては、  
10 テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N,  
15 N-ジメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピル  
20 ピペリジニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルモルホリニウムテトラフルオロ

ボレート、N-メチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、  
N-エチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレートなどが挙げら  
れるがこれらの限りではない。イミダゾリウム塩としては、1, 3-ジメチルイ  
ミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム  
5 テトラフルオロボレート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレ  
ート、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、  
1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどが  
挙げられるがこれらの限りではない。ピラゾリウム塩としては1, 2-ジメチル  
ピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-エチルピラゾリウムテ  
10 トラフルオロボレート、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムテトラフルオロ  
ボレート、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムテトラフルオロボレートなどが  
挙げられるがこれらの限りではない。ピリジニウム塩としてはN-メチルピリジ  
ニウムテトラフルオロボレート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレ  
ート、N-プロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-ブチルピリジニウ  
15 ムテトラフルオロボレートなどが挙げらるがこれらの限りではない。トリアゾリ  
ウム塩としては、1-メチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチ  
ルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピルトリアゾリウムテトラ  
フルオロボレート、1-ブチルトリアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙  
げられるがこれらの限りではない。ピリダジニウム塩としては1-メチルピリダ  
20 ジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリダジニウムテトラフルオロボ  
レート、1-プロピルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリ  
ダジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

4級ホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレ  
ート、テトラメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルホス  
25 ホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボ  
レート、トリエチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエ

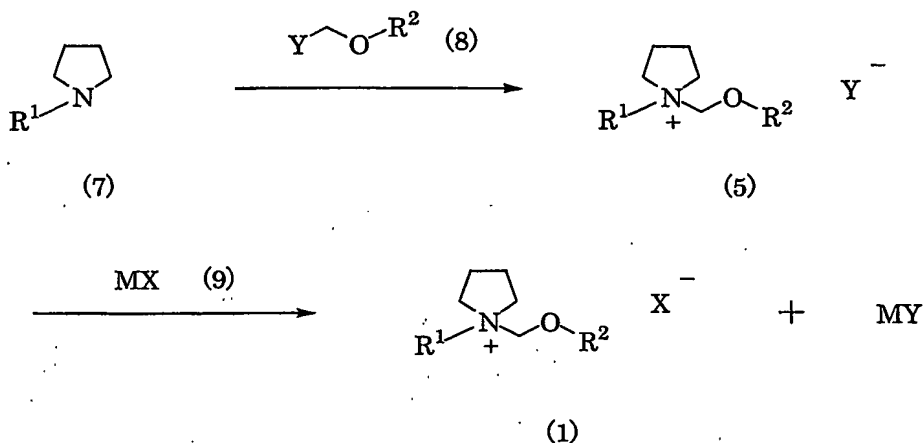
チルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。  
5 これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

尚、上記テトラフルオロボレートをビストリフルオロメタンスルホニルイミド、ヘキサフルオロホスフェート、トルフルオロアセテートに代えたものも含まれる。

本発明の電解質と上記電解質とを混合し、電解質として使用する際、混合使用する上記電解質の上限濃度は電解質の析出あるいは分離を生じる濃度とする。混合使用する電解質の下限濃度は適用する電気化学デバイスの種類に拠る。例えば、電気二重層キャパシタの電解質として使用する際は、本発明の第4級アンモニウム塩だけでも使用可能なので、混合使用する電解質の下限濃度は0 Mである。リチウム電池に使用する際は、少なくとも前記載リチウム塩を混合使用する。リチウム塩濃度は0.1 M以上、2.0 M以下であることが好ましく、より好ましくは0.15 M以上、1.5 M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2 M以上、1.2 M以下である。特に好ましいのは0.3 M以上、1.0 M以下である。  
10  
15

本発明の第4級アンモニウム塩(1)は種々の方法で製造される。その代表的な合成方法を下記反応式-1及び反応式-2で示す。  
20

反応式-1に示す製造方法



式(7)のアルキルピロリジン(R<sup>1</sup>は上記と同じ)と式(8)の化合物(R<sup>2</sup>は上記と同じでYはCl、Br、Iなどを示す)とを反応させることにより、式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5)

5 式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物とを反応させることにより、XがY以外のXを示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。式(9)においてMで示される原子はH又はNa、K、Li等のアルカリ金属原子、Ca、Mg、Ba等のアルカリ土類金属原子、Ag等の金属原子を含む。XはCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、N(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>CO)、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>など

10 などを示す。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物とを反応させることにより、本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる式(7)のアルキルピロリジンと式(8)で表される化合物はいずれも公知物質である。式(7)のアルキルピロリジンとしてはメチルピロリジン、エチルピロリジン、n-プロピルピロリジン、iso-プロピルピロリジン、n-ブチルピロリジン、iso-ブチルピロリジン、tert-ブチルピロリジンなどが挙げられる。式(8)の化合物としてはクロロメチルメチルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル、プロモメチルエチルエーテル、ヨードメチルエチル

15

20

エーテルなどが挙げられ、両者の反応は適当な溶媒中で行われる。

用いられる溶媒としては、式(7)のアルキルピロリジン及び式(8)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、アセトン等のケトンが好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒（水分1000ppm以下）としての使用が特に好ましい。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との反応は、通常-30～100℃において行われ、更に詳しくは-10～40℃にて行われる。一般に数時間～24時間程度で完結する。

上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

出発原料として用いられる式(9)の化合物は公知化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{K}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{S}$

$\text{O}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{KC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、  
5  $\text{KBF}_4$ 、 $\text{AgBF}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{AgPF}_6$  などが挙げられる。

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例  
10 えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の  
15 低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.3~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

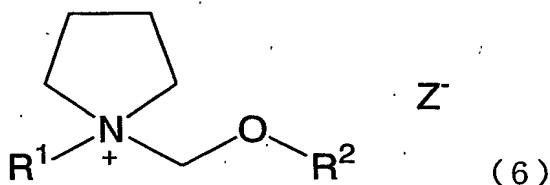
20 式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃~150℃で10分~2時間程度反応させる。

上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段  
25 により、反応混合物から容易に単離、精製される。

またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハ

ロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式

(6)で表すことができる。



(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $Z^-$ は、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $1/2 SO_4^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $OH^-$ を示す。)

具体的には、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネ

ート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムカーボネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムヒドロキシド、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムスルホネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムパークロレート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムアセテート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムハイドロカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

式(5)の第4級アンモニウム塩からXが $\text{BF}_4$ を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、5℃～150℃で30分程度反応させる。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下 $\text{N}_2$ バブリング(例えば、60℃～150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 $\text{N}_2$ バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

式(5)の第4級アンモニウム塩からXが $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のピストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ピストリフルオロメタンスルホンイミドの

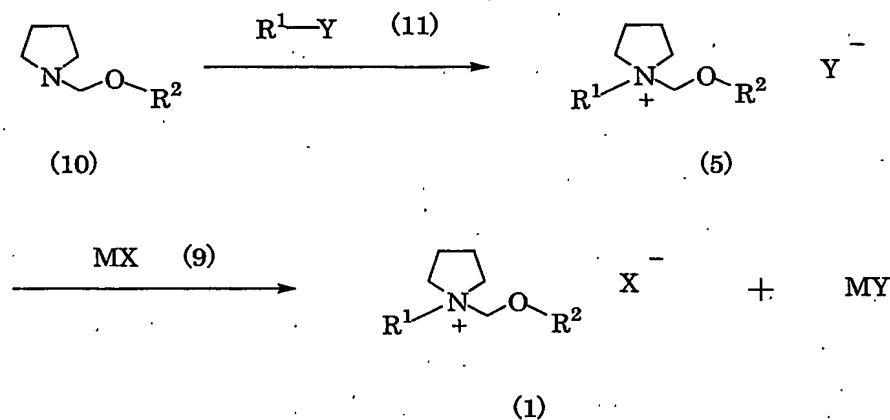


リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0～50℃で30分～数時間反応する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下N<sub>2</sub>パブリックによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらにより好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩をメタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等のハロゲン以外の金属塩を添加し、0～50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4級アンモニウム塩が可溶性溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモニウム塩を製造することができる。更に目的塩が例えば含フッ素アニオン塩の場合、変換法を具体的に示すと、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモニウム塩を水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)やヘキサフルオロリン酸塩(ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム)を添加し、0～50℃で30分～数時間反応する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出

液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、ハロゲンを極々微量にまで除いた目的化合物を製造することができる。

反応式-2に示す製造方法



- 5 式(10)のアルコキシピロリジン(R<sup>2</sup>は上記と同じ)と式(11)の化合物(R<sup>1</sup>及びYは上記と同じ)とを反応させることにより、式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物(M及びXは上記と同じ)とを反応させることにより、XがY以外のXを示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。
- 10

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物とを反応させることにより、本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

- 出発原料として用いられる式(10)のアルコキシピロリジンは公知の手法によって合成できる。例えばC. M. McLeod und G. M. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1470 (1921). G. M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532 (1923). Stewart, T. D; Bradley, W. E. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183. に例示されている。
- 15

- 20 式(10)のアルコキシピロリジンの一般的な合成方法は原料にピロリジン、

ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒド、アルコール、炭酸アルカリを用いて合成する。使用割合はピロリジン1モルに対し、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドを0.5～3.0モル、好ましくは0.6～1.5モル使用し、アルコールを0.5～3.0モル、好ましくは2.0～3.0モル使用し、炭酸アルカリを0.2～3.0モル、好ましくは0.4～1.0モル使用して行う。反応温度は-5～100℃で、反応時間は数時間～24時間程度で終了する。目的物は抽出、精留により単離できる。

式(11)で表させる化合物は公知物質であり、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、エチルブロマイド、*n*-プロピルクロライド、*n*-プロピルブロマイド、*n*-プロピルアイオダイド、*iso*-プロピルクロライド、*iso*-プロピルブロマイド、*iso*-プロピルアイオダイド、*n*-ブチルクロライド、*n*-ブチルブロマイド、*n*-ブチルアイオダイド、*iso*-ブチルクロライド、*iso*-ブチルブロマイド、*iso*-ブチルアイオダイド、*tert*-ブチルクロライド、*tert*-ブチルブロマイド、*tert*-ブチルアイオダイドなどが挙げられる。式(10)のアルキルピロリジンと式(11)の化合物との反応は適当な溶媒中で行われる。

用いられる溶媒としては、式(10)のアルキルピロリジン及び式(11)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、アセトン等のケトン、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独

で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒（水分1000ppm以下）としての使用が特に好ましい。

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5～5モル、好ましくは0.9～1.

5 2モル使用する。

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との反応は、通常、0～150℃において行われ、一般に24時間～72時間程度で完結する。低沸点のハロゲン化アルキルで4級化する場合オートクレイブを使用することが好ましい。

10 上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例  
15 えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の  
20 低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

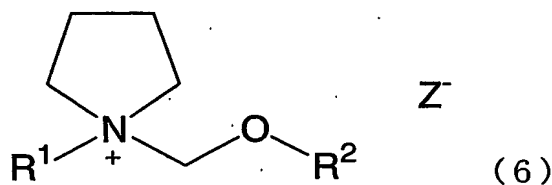
式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.3～5モル、好ましくは0.9～1.2モル使用する。

25 式(5)の4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃～150℃付近で10

分～2時間程度反応させる。

上記各反応で得られる目的物は、通常の分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

- 5      またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式
- 10      (6)で表すことができる。



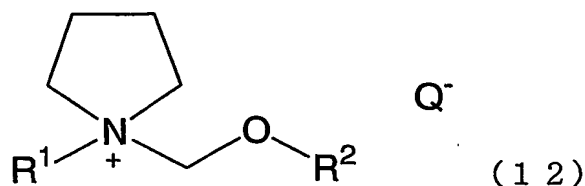
(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $Z^-$ は、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $1/2 SO_4^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $OH^-$ を示す。)

- 20      具体的には、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカー

ボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムアセテート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムカーボネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムヒドロキシド、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムスルホネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムパークロレート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムアセテート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムハイドロカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

またアルコキシピロリジンと酸エステル等を反応することで、ハロゲンを含まないハロゲンフリー中間体を製造できる。酸エステルとしては炭酸エステル、硫酸エステル、アルキルエステル、リン酸エステル等が挙げられ、中でも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート等が挙げられ、反応は通常オートクレイブ中50～160℃にて行うことが効率的である。反応時間は数時間～48時間程度で十分である。

ハロゲンフリー中間体としては、式(12)で表すことができる。



(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $\text{R}^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $\text{Q}^-$ は $\text{R}^1\text{OCO}_2^-$ を示す。)

具体的には1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムメチルカーボネー

ト、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムメチルカーボネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムエチルカーボネート等が挙げられる。

- 式(5)の第4級アンモニウム塩からXが $\text{BF}_4$ を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、5℃～150℃で30分程度反応させる。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。
- 10 尚、ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下 $\text{N}_2$ バブリング(例えば、60℃～150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 $\text{N}_2$ バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれ
- 15 らの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

- 式(5)の4級アンモニウム塩からXが $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を示す式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の
- 20 第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のピストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ピストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0～50℃で30分～数時間反応する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥す
- 25 ることにより、目的化合物を単離することができる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に

悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 $N_2$ バ  
プリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定され  
るわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ま  
しくは50ppm以下、さらにより好ましいのは30ppm以下であり、特に好  
5 ましいのは10ppm以下である。

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造  
する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩を  
メタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等の  
ハロゲン以外の金属塩を添加し、0～50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減  
10 圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4  
級アンモニウム塩が可溶な溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイ  
ソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別  
する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4  
級アンモニウム塩を製造することができる。更に目的塩が例えば含フッ素アニオ  
15 ン塩の場合、変換法を具体的に示すと、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモ  
ニウム塩を水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイ  
ミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、  
ナトリウム塩、カリウム塩等)やヘキサフルオロリン酸塩(ヘキサフルオロリン  
酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウ  
20 ム)を添加し、0～50℃で30分～数時間反応する。生成する目的物を適当な  
溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出  
液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、ハロゲンを極々微量に  
まで除いた目的化合物を製造することができる。

上記のように、本発明の第4級アンモニウム塩や該塩を有機溶媒に溶解した溶  
25 液は、電気二重層キャパシタや二次電池などの電気化学デバイス用電解液として  
使用することができる。



第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス用電解液として使用する場合、電解質濃度は0.1 M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。0.1 Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関しては、有機溶媒と分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で固体の塩に関しては、塩が有機溶媒に飽和する濃度を上限濃度とする。

本発明の第4級アンモニウム塩を用いて電気化学デバイス用電解液を好適に調製できる。本発明で得られる電解液は電気エネルギーを物理的な作用或いは化学的な作用により蓄積できる電気化学デバイスに使用できるが、電気二重層キャパシタやリチウム電池に好適に使用できる。

以下、本発明の第4級アンモニウム塩を用いた電気二重層キャパシタ用電解液の調製方法を説明する。本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合はそれ自身、電解液として使用できるが、適当な有機溶媒と混合して使用してもよい。合成した第4級アンモニウム塩を扱う場合、或いは有機溶媒と混合する場合、作業をおこなう環境としては、水分が電気二重層キャパシタの性能に悪影響を与えるため、大気が混入しない環境であれば特に限定はしないが、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気グローブボックス内において調製作業することが好ましい。作業環境の水分は露点計で管理することができ、マイナス60℃以下であることが好ましい。マイナス60℃以上になると、作業時間が長くなる場合、電解液が雰囲気中の水分を吸収するため電解液中の水分が上昇してしまう。電解液中の水分はカールフィッシャー計で測定することができる。

本発明の第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス用電解液として使用する場合、前記載の通り電解質濃度は電解液の電気伝導性の観点から0.1 M以上であれば電解質の分離を生じない限り限定はしないが、好ましいのは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。上限濃度

は電解質の析出および分離を生じない限り限定しない。使用する有機溶媒としては前記載の通り種々溶媒が挙げられるが、溶媒種によって誘電率や粘性、融点等の物性が異なるため、溶媒種と混合使用する本発明の第4級アンモニウム塩の組み合わせに応じて、混合組成を決定するのが好ましい。例えば、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネートからなる電解液の場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は10～80重量%が好ましく、より好ましくは15～70重量%、更に好ましくは20～60重量%である。N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとアセトニトリルからなる電解液の場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は10～90重量%が好ましく、より好ましくは20～70重量%、更に好ましくは30～60重量%である。N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネートからなる電解液の場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は40～90重量%が好ましく、更に好ましくは60～80重量%である。N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネートからなる電解液の場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は65～90重量%が好ましく、更に好ましくは65～80重量%である。また有機溶媒を混合使用することもでき、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を使用する場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は40～80重量%が好ましい。

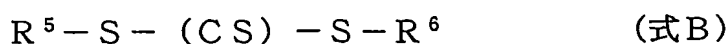
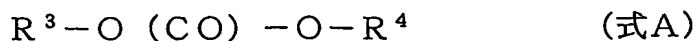
本発明の第4級アンモニウム塩はリチウム電池用電解液に使用することもできる。電気二重層キャパシタ用電解液の調製時と同様に、水分がリチウム電池特性に悪影響を与えるため、調製作業をおこなう作業環境としては、露点が管理されたグローブボックス内が好ましい。

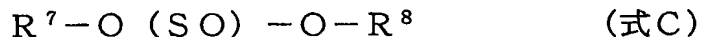
- 本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合は第4級アンモニウム塩にリチウム塩を溶解すれば電解液として使用できる。或いは本発明の第4級アンモニウム塩は適当な有機溶媒と混合し、リチウム塩を溶解すれば電解液として使用できる。使用するリチウム塩は前記載の通り種々の塩が挙げられるが、塩の析出が生じなければ特に限定はしない。リチウム塩濃度は0.1 M以上、2.0 M以下であることが好ましく、より好ましくは0.15 M以上、1.5 M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2 M以上、1.2 M以下である。特に好ましいのは0.3 M以上、1.0 M以下である。リチウム塩濃度が0.1 Mに満たない場合には充放電レートが大きい場合に電極近傍においてリチウムイオンの枯渇が生じ、充放電特性が低下する。またリチウムイオン濃度が2.0 Mを超えると電解液の粘度が高くなり、電気伝導性が低くなってしまう。なお、本発明の第4級アンモニウム塩およびリチウム塩を形成するアニオンのうちいずれか一方には $\text{BF}_4^-$ が含まれていることが好ましい。その理由は定かではないが、テトラフルオロボレートを含む場合には正極集電体として使用されるアルミニウムの表面に不働態皮膜が形成され、アルミニウムの溶出を抑制できるためではないかと考えられる。 $\text{BF}_4^-$ の含有量イオン数が電解液中の全アニオン数の0.5%以上になるように調製するのが好ましく、より好ましくは0.8%以上になるように調製するのがよい。上限濃度は、 $\text{BF}_4^-$ の含有イオン数が電解液中の全アニオン数の100%とする。
- また本電解液は有機溶媒に希釈して使用することもできる。使用できる有機溶媒としては環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル化合物、及びスルホン化合物等があげられ、環状炭酸エステルではエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等が、鎖状炭酸エステルではジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等があげられ、環状エーテルではテトラヒドロフラン、ヘキサヒドロピラン等が、鎖状エーテルでは1,2-ジメトキシエタン等が、ニトリル化合物ではアセトニトリル等が、スルホン化合物では

スルホラン等があげられる。またこれらの溶媒は混合して用いることができ、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとテトラヒドロフラン等があげられる。

- 5      なお本発明で使用される電解液には特定の有機添加剤を含むことが好ましい。特定の有機添加剤とは下記（式A）、（式B）、（式C）で表される化合物を指す。その理由は、該有機添加剤を含むことにより、リチウム電池負極表面にSEI（Solid Electrolyte Interface）として知られるリチウムイオン選択的透過膜が形成され、常温溶融塩を形成するアンモニウムカチオンの分解や負極材料への
- 10   挿入を抑制できるためと考えられる。その結果、安定した充放電特性が得られる。これらの有機添加剤は種類によっては希釈有機溶媒としての機能も併せ持つ物質もある。（式A）で表される構造を有するものとして例えばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、（式B）の構造を有するものとして例えばエチレントリチオカーボネート、ビニレントリ
- 15   チオカーボネートなどが挙げられ、（式C）の構造を有するものとしては例えばエチレンサルファイトなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの添加剤は1種類でも2種類以上を混合してもよい。これら（式A）、（式B）、（式C）で表される有機添加剤の含有量は、使用する有機添加剤がすべて（式A）、（式B）、（式C）で表される構造を有する有機添加剤であってもよいが、
- 20   好ましいのは全電解液重量に対するこれらの有機添加剤の割合が1重量%以上、40重量%以下であり、さらに好ましいのは1重量%以上、30重量%以下であり、特に好ましいのは1重量%以上、20重量%以下であり、さらに最適な濃度は1重量%以上、10重量%以下である。1重量%以下の場合には負極表面に十分な皮膜が形成されないため、常温溶融塩の分解や挿入が生じてしまう。

25





( $R^3 \sim R^8$ は炭素数が1～3の飽和炭化水素基或いは不飽和炭化水素基を表し、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ が単結合或いは2重結合或いは3重結合で互いに結びつき環を形成していてもよい。)

5 以上のようにして得られる本発明の電解液を用いて電気二重層キャパシタを好適に作製できる。この電気二重層キャパシタの一例としては、例えば、図7に示すようなものを挙げるができる。以下、図7と共に説明を続ける。

図7は、本発明の電気二重層キャパシタの断面を示す図面である。図中、41は電気二重層キャパシタ、42は第一の容器体、43は第一の電極、44は第二の容器体、45は第二の電極、46は隔膜、47は非電導性材料、48は電解液  
10 を示す。

第一の容器体42及び第一の電極43、第二の容器体44及び第二の電極45はそれぞれ電氣的に接続する。しかし、第一の電極42と第二の電極45の間は、隔膜46により隔離されている。この第一の電極43及び第二の電極45は、対  
15 向配置されていることが好ましい。

上記第一の容器体42及び第二の容器体44は、電解液48により腐食されない電導性の物質であれば良く、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼等の材料が使用される。一方、これと電氣的に接続する第一の電極43及び第二の電極45は、電導性のものであれば良いが、高容量を得るためにその表面積が大きい多孔  
20 性電極であることが望ましく、例えば、電導性物質の粉末をバインダーと混合して成型したものが好ましく用いられる。また、電導性物質の粉末をバインダーとともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得たシート状電極が好ましく用いられる。電導性物質としては、活性炭粉末、活性炭繊維等の炭素材料；貴金属酸化物材料；導  
25 電性高分子材料等が用いられるが、このうち炭素材料が安価であるため好ましい。更に、第一の電極43と第二の電極45の間に挟み込まれ、これらを隔離する隔

膜 6 としては、電解液が通過しやすく、電子伝導に関しては絶縁体で、化学的に安定な材質であれば特に限定はないが、レーヨン系抄紙、ポリオレフィン系多孔質フィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、セルロース等が好適に用いられる。

- 5      本発明の電気二重層キャパシタは、上記した第一の容器体 4 2 と第二の容器体 4 4 の間を電解液 4 8 で満たし、更に非電導性材料 4 7 で電氣的に接続しないように密封することにより製造される。

電解液 4 8 としては、前記したものが使用されるが、その充填は、充填される容器体等を真空乾燥した後、不活性ガスを満たしたグローブボックス内で電解液  
10      8 を注液し、エージングを施すことにより行うことが好ましい。なお真空乾燥は、  
120～300℃で加熱して行うことが好ましく、その時間は、キャパシタのサイズにもよるが、5～100時間程度行うことが好ましい。また、エージングは、  
電極、特に活性炭等で製造された多孔性電極の細孔深部までイオンを吸着させ、  
微量に含まれる不純物を電氣的に分解させるために行われるものであり、室温に  
15      て、2～3Vの範囲で、5～100時間程度の充電を行うことが好ましい。最後に好ましくは減圧脱泡し、本発明の電気二重層キャパシタを完成させる。

以上のようにして製作される本発明の電気二重層キャパシタは、第一の容器体  
4 2 及び第二の容器体 4 4 が、それぞれの内面側で第一の電極 4 3 と第二の電極  
4 5 の集電体となると共に、それぞれの外面側を第一の電極 4 3 と第二の電極 4  
20      5 の接続端子として用いることができる。

以上のようにして得られる本発明の電解液を用いてリチウム二次電池を好適に作成できる。本発明のリチウム二次電池の形態は、コイン型、円筒型、角型、ラミネート等挙げられるが、特に限定されるわけではない。本発明のリチウム二次電池の一例としては、例えば、図 9 に示すコイン型セルの形態を挙げることができる。以下、図 9 と共に説明を続ける。コイン型セルは、正極・負極の電極がセパ  
25      レータを介して配置され、これら正極・負極の活物質層およびセパレータに電解

液が含浸されている。1対の正極・負極およびセパレータが図9に示すようにスペーサー、スプリングとともに正極缶および負極缶内部にガスケットを介してかしめられ、密閉される。

本発明で使用する正極としては、活物質として、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 等の硫化物などが挙げられるが、電池容量・エネルギー密度の観点からリチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましい。これらの正極活物質を正極として成型する際には、  
5 公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または正極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

また本発明で使用する負極としては、リチウム金属、リチウム金属と他金属との合金、リチウムイオンが挿入脱離する材料が使用される。リチウム金属と他金属との合金としては $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-Sn}$ 、 $\text{Li-Zn}$ 、 $\text{Li-Si}$ などが挙げられ、またリチウムイオンが挿入脱離する材料としては樹脂やピッチ等を焼成したカーボン材料やこれらのカーボン材料にホウ素化合物を添加したカーボン材料、天然黒鉛などを使用できる。これらの負極材料は単独で用いても、2種以上を混合して使用することもできる。これらの負極材料を負極として成型する際には、  
15 公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または負極活物質を公知の導電助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを銅箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

また、本発明で使用するセパレータとしては、電解液が通過しやすく、絶縁体で、化学的に安定な材質であれば特に限定はない。

25 本発明の第4級アンモニウム塩およびこれを含有する電解液は耐電圧、電気伝導性が高く、有機溶媒に対する溶解性が高く、電気化学デバイスの電解液として

好適である。電気化学デバイスとしては、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、色素増感型太陽電池、エレクトロクロミック素子、コンデンサなどが例示されるがこの限りではない。特に好適な電気化学デバイスは電気二重層キャパシタ、二次電池である。

5

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の電気二重層キャパシタの断面図である。

図 2 は本発明の電気二重層キャパシタの構成図である。

図 3 は連続的に 2.5 V の電圧を 1000 時間印加した際の円筒型電気二重層  
10 キャパシタの静電容量の変化を示すグラフである。

図 4 は連続的に 2.5 V の電圧を 1000 時間印加した際の円筒型電気二重層  
キャパシタの抵抗の変化を示すグラフである。

図 5 は連続的に 2.5 V の電圧を 1000 時間印加した際の円筒型電気二重層  
キャパシタのガス発生量の変化を示すグラフである。

15 図 6 は他の構造を有する電気二重層キャパシタの断面図である。

図 7 は更に他の構造を有する電気二重層キャパシタの断面図である。

図 8 は電気二重層キャパシタに印加した電圧と反応電流の関係を示すグラフで  
ある。

図 9 はコイン型リチウム二次電池の断面図である。

20 図 10 は実施例 77 の充放電曲線である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に参考例、実施例、試験例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、何らこれに限定されるものではない。

#### 25 実施例 1

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド (N-メトキシメ



チル-N-メチルピロリジニウムクロライド)の合成

N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製) 30.0 gを120 gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製) 31.2 gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、除々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150 gのトルエン、150 gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7 gの目的物(白色固体)を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  ppm:

2.08 (br 4H), 2.96 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.47 (m 2H), 3.55 (s 3H), 4.50 (s 2H)

#### 実施例 2

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)の合成  
実施例1で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド) 15.0 gをMeOH 35 gに溶解し、30%  $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液27.83 gを添加した。減圧下、塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ を除き目的物(薄黄色液体) 19.6 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  (d-DMSO)  $\delta$  ppm:

2.07 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.60 (s 3H), 4.62 (s 2H)

#### 実施例 3

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)の合成

実施例1で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライ

ド (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド) 15.0 g を  
水 85 g に溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミ  
ド (試薬: Aldrich 製) 26.9 g を添加した。30 分攪拌した後、クロ  
ロホルムを添加し、抽出した。有機層は 50 g の水にて 15 回洗浄した後、減圧  
5 濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 33.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (d-DMSO)  $\delta$  ppm:

2.08 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.59 (s  
3H), 4.63 (s 2H)

#### 実施例 4

10 実施例 2 で製造した N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフ  
ルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオ  
ロボレート) の電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。

電気伝導度の測定には Radiometer 社製電気伝導度メーターを使用し  
た。測定セルには Radiometer 社製 CDC 641 T を使用した。

15 耐電圧の測定には 3 極式電気化学セルを使用した。作用極として、 $\phi 1.0$  m  
m、電極面積  $0.0079\text{ cm}^2$  のグラシーカーボン電極 (BAS 株式会社製)、  
参照極として  $\phi 0.5$  mm の銀ワイヤー (株式会社ニラコ製、純度 99.99%)、  
対極として  $\phi 0.5$  mm  $\times$  50 mm の白金電極 (BAS 株式会社製、11-22  
33) を使用した。リニアスイープポルタンメトリーをおこない、酸化電流密度  
20 および還元電流密度が  $0.5\text{ mA cm}^{-2}$  になる電位を別々に調べた。これらの電  
位の差を耐電圧とした。なお電位の挿引印加速度は  $50\text{ mV s}^{-1}$  とした。電気  
化学測定には北斗電工製、HZ-3000 を使用した。測定結果を表 1 に示した。

#### 実施例 5

実施例 4 と同様な手法にて実施例 3 で製造した N-メチル-N-メトキシメチ  
25 ルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-メトキシメ  
チル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

の電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

#### 実施例 6

実施例 2 で製造した N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフル  
5    ロオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオ  
ロオロボレート) とプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッ  
テリィグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気  
伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 2 に示した。

#### 実施例 7

10    実施例 2 で製造した N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフ  
ルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオ  
ロオロボレート) とアセトニトリル (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリィグ  
レード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の  
測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 3 に示した。

#### 実施例 8

15    実施例 3 で製造した N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリ  
フルオロメタンスルフォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジ  
ニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド) とプロピレンカーボネート  
(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリィグレード) を種々濃度で混合し、  
混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこな  
20    った。測定結果を表 4 に示した。

#### 比較例 1

N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合  
成

25    N-メチルピロリジン (試薬: 東京化成製) 31.10 g を 124.30 g のト  
ルエンに溶解し、窒素置換した。27℃下プロモエチルメチルエーテル (試薬:  
アルドリッチ製) 61.22 g を 1 時間で滴下した。除々に昇温し、60~7

0℃にて37時間攪拌し、反応を終了した。室温まで冷却し、生じた固体を窒素下濾別した。70gのトルエンにて洗浄した後、減圧乾燥した（茶褐色固体 7.899g）。得られた固体は200gのアセトンに懸濁し、室温にて攪拌洗浄、窒素下濾別した（×2回繰り返した）。減圧乾燥し、収量62.64gを得た。着色があった為、水131.83gに溶解し、活性炭（カルボラフィン 武田薬品工業（株）製）6.00gを加え12時間90～95℃にて攪拌処理した。室温まで、冷却し、活性炭を濾別した。減圧濃縮、減圧乾燥し、収量58.34gを得た。アセトン200.48g、クロロホルム27.22gの混合溶媒に加熱溶解し、再結晶した。生成した白色固体は窒素下濾別し、アセトン50gにて洗浄、減圧乾燥し、N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムブロマイド34.10gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.24 (m 4H), 3.15 (s 3H), 3.40 (s 3H), 3.65 (m 6H), 3.83 (m 2H)

続いて、上記で製造したN-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムブロマイド40.0gをMeOH40.0gに溶解し、30wt%  $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液54.0gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ を除き目的物（白色固体）39.9gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.22 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.39 (s 3H), 3.58 (m 6H), 3.81 (m 2H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート（N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート）を、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

## 比較例2

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムビストリフルオロメタンサル

フォニルイミド（N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムビストリフル  
オロメタンスルフォニルイミド）を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。  
測定結果を表1に示した。

### 比較例3

- 5 N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレートの合  
成

N-メチルピペリジン（試薬：東京化成製）54.50 gを脱水アセトン（試  
薬：和光純薬製）700 gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチル  
エーテル（試薬：東京化成製を蒸留精製）44.30 gを1時間で滴下した。滴  
10 下終了後は15℃以下にて5時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生  
成した固体を窒素下濾別した。400 gのアセトンにて洗浄した後、減圧乾燥し  
た。得られた白色固体はアセトン550 gに懸濁し、還流下30分攪拌した。濾  
過し、アセトン300 gにて洗浄した（2回繰り返した）。減圧乾燥し、目的物  
（N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムクロライド）66.0 gを得  
15 た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.60~1.96 (m 6H), 3.05 (s 3H), 3.35 (m 4H), 3.  
69 (s 3H), 4.65 (s 2H)

続いて、上記で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムクロ  
20 ライド35.0 gをMeOH35.0 gに溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$ のメタノー  
ル溶液59.9 gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩  
化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ およびメタノールを除き目的物43.7 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.55~2.00 (m 6H), 3.04 (s 3H), 3.34 (m 4H), 3.  
25 67 (s 3H), 4.62 (s 2H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムテトラフルオ

ロボレート（N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレート）を、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

#### 比較例4

5 N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムビストリフルオロメタンスル  
フォニルイミド（N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムビストリフル  
オロメタンスルフォニルイミド）を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。  
測定結果を表1に示した。

#### 比較例5

10 N-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレートの合  
成

N-メチルモルホリン（試薬：東京化成製）9.2.13 gを脱水2-ブタノン  
（試薬：和光純薬製）67.0 gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメ  
チルエーテル（試薬：東京化成製を蒸留精製）76.47 gを1時間で滴下した。  
滴下終了後は15℃以下にて2時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、  
15 生成した固体を窒素下濾別した。500 mlの2-ブタノンにて洗浄した後、減  
圧乾燥した。得られた白色固体はアセトン500 mlに懸濁し、還流下30分攪  
拌した。濾過し、アセトン500 mlにて洗浄した（2回繰り返した）。減圧乾  
燥し、目的物（N-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムクロライド）1  
50.46 gを得た。

20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

3.22 (s 3H), 3.36~3.42 (m 2H), 3.52~3.61 (m  
2H), 3.71 (s 3H), 4.01 (m 4H), 4.77 (s 2H)

続いて、上記で製造したN-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムクロ  
ライド30.0 gをMeOH30.0 gに溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$ のメタノー  
25 ル溶液50.8 gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩  
化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ およびメタノールを除き目的物37.2 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

3.19 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.52 (m 2H), 3.70 (s 3H), 4.00 (m 4H), 4.72 (s 2H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムテトラフル  
5 オロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルモルフォリニウムテトラフルオ  
ロボレート) を用い、1Mのプロピレンカーボネート溶液を調製した。実施例4  
と同様な測定法で耐電圧を測定した。測定結果を表1に示した。

#### 比較例6

N-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンス  
10 ルフォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチルモルフォリニウムビストリ  
フルオロメタンスルフォニルイミド) を合成し、実施例4と同様な測定をおこな  
った。測定結果を表1に示した。

#### 比較例7

N-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムテトラフル  
15 オロボレートの合成

エチルジメチルアミン (試薬: 東京化成製) 47.50 g を脱水アセトン (試  
薬: 和光純薬製) 300 g に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチル  
エーテル (試薬: 東京化成製を蒸留精製) 52.30 g を1時間で滴下した。滴  
下終了後は15℃以下にて5時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生  
20 成した固体を窒素下濾別した。150 g のアセトンにて洗浄した後、減圧乾燥し  
た。N-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライ  
ド (白色固体) 85.90 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.35 (m 3H), 3.03 (s 6H), 3.40 (q 2H), 3.68 (s  
25 3H), 4.61 (s 2H)

続いて、上記で製造したN-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチル

アンモニウムクロライド 40.0 g を MeOH 40.0 g に溶解し、30 wt % HBF<sub>4</sub> のメタノール溶液 80.0 g を添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF<sub>4</sub> およびメタノールを除き目的物 51.6 g を得た。

5 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ ppm:

1.34 (m 3H), 3.00 (s 6H), 3.38 (q 2H), 3.66 (s 3H), 4.57 (s 2H)

上記で製造したジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムテトラフルオロボレート) を用い、実施例 4 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

#### 比較例 8

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド) を合成し、実施例 4 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

#### 比較例 9

N,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートの合成

20 ジエチルメチルアミン (試薬: 東京化成製) 35.53 g を 161.37 g のトルエンに溶解し、窒素置換した。27℃下ブromoエチルメチルエーテル (試薬: アルドリッチ製) 68.00 g を 1 時間で滴下した。除々に昇温し、60~70℃にて 44 時間攪拌し、反応を終了した。室温まで冷却し、生じた固体を窒素下濾別した。70 g のトルエンにて洗浄した後、減圧乾燥した (茶褐色固体 67.30 g)。着色が激しい為、水 131.52 g に溶解し、活性炭 (カルボラフイン 武田薬品工業(株)製) 7.02 g を加え 12 時間 90~95℃にて攪拌処理



した。室温まで、冷却し、活性炭を濾別した。減圧濃縮、減圧乾燥し、収量 58.34 g を得た。アセトン 200.48 g、クロロホルム 27.22 g の混合溶媒に加熱溶解し、再結晶した。生成した白色固体は窒素下濾別し、アセトン 50 g にて洗浄、減圧乾燥し、目的物 (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムブロマイド) 47.58 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.35 (m 6H), 3.07 (s 3H), 3.39 (s 3H), 3.40~3.57 (m 6H), 3.80 (m 2H)

続いて、上記で製造した N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムブロマイド 30.0 g を MeOH 30.0 g に溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液 40.8 g を添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノールを除き目的物 30.2 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.33 (m 6H), 3.03 (s 3H), 3.38 (s 3H), 3.39~3.52 (m 6H), 3.77 (m 2H)

上記で製造したジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) を用い、実施例 4 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

#### 比較例 10

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド) を合成し、実施例 4 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

#### 比較例 11

N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEMA)

5 トリエチルメチルアンモニウムクロライド (試薬: 東京化成製) 100gをメタノール100gに溶解し、30wt%  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液200.0gを添加した。30分攪拌するとトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの結晶が析出した。溶液を濾過後、結晶をイソプロピルアルコールで洗浄してから、130℃の加熱下、窒素気流中にて乾燥し、副生した塩化水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノール、イソプロピルアルコールを除き目的物 (白色固体) 127.1gを得た。

10  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.31 (m 9H), 2.95 (s 3H), 3.34 (q 6H)

上記で製造したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) を、1Mのプロピレンカーボネート溶液を調整した。実施例4と同様な測定法で耐電圧  
15 を測定した。測定結果を表1に示した。

#### 比較例12

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度  
20 を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表5に示した。

#### 比較例13

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) とアセトニトリルを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定し  
25 た。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表6に示した。

## 比較例 1 4

上記で製造したジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 7 に示した。

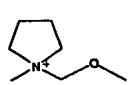
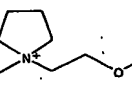
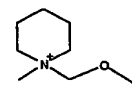
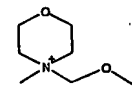
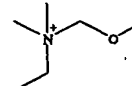
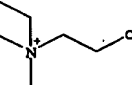
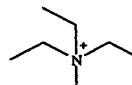
## 比較例 1 5

上記で製造したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 8 に示した。

## 比較例 1 6

トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-ヘキシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 9 に示した。

〔表 1〕

	第4級アンモニウム塩		性状 (25℃)	伝導度 / $\text{mScm}^{-1}$ (25℃)	耐電圧 / V
	カチオン成分	アニオン成分			
実施例4		$\text{BF}_4^-$	液体	7.1	6.1
実施例5		$\text{TFSI}^-$	液体	5.4	5.7
比較例1		$\text{BF}_4^-$	液体	2.8	5.4
比較例2		$\text{TFSI}^-$	液体	3.7	5.5
比較例3		$\text{BF}_4^-$	液体	0.9	6.0
比較例4		$\text{TFSI}^-$	液体	2.5	5.9
比較例5		$\text{BF}_4^-$	固体	—	5.6
比較例6		$\text{TFSI}^-$	液体	1.0	6.1
比較例7		$\text{BF}_4^-$	液体	4.4	6.1
比較例8		$\text{TFSI}^-$	液体	4.4	5.8
比較例9		$\text{BF}_4^-$	液体	1.2	5.6
比較例10		$\text{TFSI}^-$	液体	2.5	5.8
比較例11		$\text{BF}_4^-$	固体	—	6.0

$\text{BF}_4^-$  (テトラフルオロボレート)

$\text{TFSI}^-$  (ビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

5

〔表 2〕

第4級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)

10 溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
1.8	2.1
8.9	8.5
10	9.3
17.8	13.1
20	13.9
30	15.7
40	15.8
50	15.4
60	14.5
70	13.1
80	11.5
90	9.4
100	7.1

〔表 3〕

第4級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)

5

溶媒：アセトニトリル (AN)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
2.7	9.8
10	28.7
13.2	34.7
20	44.5
25	49.7
30	53.9
40	59.1
50	60.1
60	56.2
70	47.5
80	35.1
90	20.8
100	7.1

〔表 4〕

第 4 級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムピスト  
 リフルオロメタンスルフォニルイミド（N-メトキシメチル-N-メチルピロリ  
 ジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド）

5 溶媒：プロピレンカーボネート（P C）

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25℃)
0	0
3.6	1.9
10	5.0
16.8	7.7
20	8.8
30	11.3
40	12.4
50	12.5
60	11.8
70	10.7
80	9.4
90	7.8
100	5.4

〔表 5〕

第 4 級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラ  
 10 フルオロボレート（N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフル  
 オロボレート）

溶媒：プロピレンカーボネート（P C）

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
10	8.9
20	12.2
30	13.2
40	13.0
50	11.8
60	10.1
70	8.2
80	6.3
90	4.5
100	2.8

〔表 6〕

第4級アンモニウム塩：N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラ

- 5 フルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフル  
オロボレート)

溶媒：アセトニトリル (AN)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
10	27.2
20	41.7
30	49.2
40	51.9
50	50.3
60	44.8
70	36.0
80	25.3
90	14.1
100	2.8

10 〔表 7〕

第4級アンモニウム塩：ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフル

オロボレート (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート)

溶媒: プロピレンカーボネート (P C)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
10	8.5
20	11.8
30	12.6
40	12.0
50	10.4
60	8.5
70	6.6
80	4.8
90	3.1
100	1.2

5

〔表 8〕

第4級アンモニウム塩: トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート  
(N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート)

溶媒: プロピレンカーボネート (P C)

10

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
10	10.0
20	14.1
30	15.4
38	15.0 (飽和)
40	飽和
50	飽和
60	飽和
70	飽和
80	飽和
90	飽和
100	飽和



〔表 9〕

第 4 級アンモニウム塩：トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタン  
 スルフォニルイミド（N-ヘキシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムビス  
 トリフルオロメタンスルフォニルイミド）

5 溶媒：プロピレンカーボネート（P C）

濃度（％）	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ （25℃）
0	0
10	4.3
20	6.9
30	8.3
40	8.6
50	8.2
60	7.1
70	5.6
80	3.8
90	2.2
100	1.0

#### 実施例 9

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

- 10 N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水  
 含有量共に 0.1％以下）50.0 g を 292.0 g の脱水アセトン（水含有量 0.  
 1％以下）に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル（試  
 薬：東京化成製を蒸留精製）47.3 g を 1 時間で滴下した。5℃にて 1 時間攪  
 拌し、5～15℃以下にて 4 時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得  
 15 られた固体を 120 g のアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し 92.5 g の目的物  
 （白色固体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m

2 H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

#### 実施例 10

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

N-メチルピロリジン (試薬: 東京化成製) 30.0 g を 150 g のトルエンに  
5 溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル (試薬: 東京化成  
製) 31.2 g を 1 時間で滴下した。5℃にて 1 時間攪拌し、除々に昇温、室温  
にて 10 時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を 150  
g のアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し 53.7 g 白色固体を得た。得られた第  
4 級アンモニウム塩をアセトン 150 g に懸濁し 5 時間攪拌した。濾過、洗浄、  
10 乾燥し白色固体 48.3 g を得た。続き得られた第 4 級アンモニウム塩はクロロ  
ホルム/アセトン (1/6 (W/W)) 420 g で再結晶、減圧乾燥し 36.2 g  
の目的物 (白色固体) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m  
15 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

#### 実施例 11

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムブロマイドの合成

N-メチルピロリジン 17.0 g を 160 g の脱水アセトン (水 0.1% 以下)  
に溶解し、窒素置換した。5℃下ブロモメチルメチルエーテル (試薬: 東京化成  
20 製) 24.6 g を 1.5 時間で滴下した。5~15℃以下にて 4 時間攪拌し、反応  
を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を 160 g のアセトンにて洗浄した。  
減圧乾燥し 30.9 g の目的物 (白色固体) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.60 (m  
25 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

#### 実施例 12

## N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成

N-メチルピロリジン（試薬：東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水含有量共に0.1%以下）2.46 gを21.74 gの脱水2-ブタノン（水0.1%以下）に溶解し、窒素置換した。5℃下ヨードメチルメチルエーテル（試薬：Aldrich製を精留により精製）5.07 gを1.5時間で滴下した。5～15℃にて5時間攪拌し反応を終了した。反応液を濾別し、濾液を減圧乾燥し6.40 gの目的物（薄赤褐色液体）を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H)

## 実施例13

## N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成

パラホルムアルデヒド（試薬：和光純薬製）25.3 gと炭酸カリウム58.3 gをメタノール81.0 gに懸濁させ、ピロリジン（試薬：東京化成製）60.0 gを室温下1時間かけて滴下した。滴下終了後は昇温し、70℃で3時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し濾過した。濾液は精留し無色透明液体メトキシメチルピロリジン68.9 gを得た。得られたメトキシメチルピロリジンはアセトン600 gに溶解し、ヨウ化メチル93.6 gを添加し、窒素置換したオートクレイブ中80℃にて3日間攪拌した。濾過し、濾液を減圧乾燥することで目的物（赤褐液体）107.3 gを得た。

メトキシメチルピロリジンの $^1\text{H-NMR}$ データ

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

1.77 (m 4H), 2.76 (m 4H), 3.31 (s 3H), 4.14 (s 2H)

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの $^1\text{H-NMR}$ データ

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H)

#### 実施例 14

##### 5 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカーボネートの合成

炭酸ナトリウム (和光純薬製) 1.60 g を脱イオン水 18 g に溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 5.01 g を添加した。室温で 0.5 時間反応し反応を終了した。濃縮真空乾燥した後、残さにエチルアルコール 100 ml を加え不溶の塩化ナトリウムを除いた。ジクロロメタンに溶  
10 解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物 5.41 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.47 (m 2H), 3.59 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.64 (s 2H)

##### 15 実施例 15

##### N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムスルホネートの合成

硫酸銀 (和光純薬製) 3.14 g を脱イオン水 400 ml に溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 3.34 g を添加した。室温で 0.5 時間反応し反応を終了した。生じた塩化銀を濾過し、濃縮真空乾燥した。  
20 メタノールに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物 3.99 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

##### 25 実施例 16

##### N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパークロレートの合成

過塩素酸ナトリウム（和光純薬製）5.91 gをエチルアルコール77 gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド7.99 gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。生じた塩化ナトリウムを濾過し、濃縮真空乾燥した。ジクロロメタンに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物10.94 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

#### 実施例17

#### 10 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムフルオライドの合成

フッ化カリウム（和光純薬製）0.44 gを脱イオン水11 gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート1.74 gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。メタノール100 mlを添加し濾過した。濃縮真空乾燥した後、ジクロロメタンに溶解しメンブランフィルターによる再濾過を行った。濃縮乾燥し目的物1.05 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.60 (s 2H)

#### 実施例18

#### 20 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチルカーボネートの合成

メトキシメチルピロリジン10.00 gと炭酸ジメチル117.39 gをオートクレイブに添加した。120℃にて24時間反応した。生じた固体を濾過し、炭酸ジメチルにて洗浄した。減圧乾燥し、目的物10.70 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

25 2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.34 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.62 (s 2H)

## 実施例 19

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアセテートの合成

- 酢酸ナトリウム（和光純薬製）9.46 gをメタノール95 gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド19.10 gを添加した。
- 5 室温で1.5時間反応し反応を終了した。濾過した後、濃縮真空乾燥した。残さにジクロロメタン100 mlを加えメンブランフィルターによる濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物20.38 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

- 1.89 (s 3H), 2.20 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.44 (m  
10 2H), 3.60 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

## 実施例 20

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレーートの合成

- 実施例9で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライ  
15 ド50.0 gをMeOH120 gに溶解し、30% $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液92.8 gを添加した。130℃の加熱下、 $\text{N}_2$ バブリングをおこない、塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ を除き目的物（微黄色液体）65.2 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

- 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m  
20 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

## 実施例 21

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

- 実施例14で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカーボ  
25 ネート5.32 gを水24 gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタン  
スルフォニルイミド（試薬：Aldrich製）9.53 gを添加した。30

分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は50 gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物10.89 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m  
5 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

#### 実施例22

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスル  
フォニルイミドの合成

実施例16で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパーク  
10 ロレート2.45 gを水10 gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメ  
タンスルフォニルイミド (試薬: Aldrich製) 3.06 gを添加した。3  
0分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は50 gの水にて  
6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物3.28 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

15 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m  
2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

#### 実施例23

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスル  
フォニルイミドの合成

20 実施例18で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチル  
カーボネート10.50 gにメタノール100 gを加え、室温下、ビストリフル  
オロメタンスルフォニルイミド (試薬: Aldrich製) 14.70 gを添加  
した。30分攪拌した後、濃縮乾固した。ジクロロメタン、水を添加し、抽出し  
た。有機層は100 gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液  
25 体の目的物14.71 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

#### 実施例 24

5 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホラートの合成

実施例 10 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 30.0 g を MeOH 30.0 g に溶解し、35 wt % トリフルオロメタンスルホン酸のメタノール溶液 80.0 g を添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のトリフルオロメタンスルホン酸およびメタノールを除き目的物 49.0 g を得た。

得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例 4 と同様におこなった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.59 (s 2H)

15 性状 (25℃): 液体

伝導度 (25℃):  $4.9 \text{ mS cm}^{-1}$

耐電圧: 5.7 V

#### 実施例 25

20 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムトリフルオロアセテートの合成

トリフルオロ酢酸ナトリウム 14.94 g をメタノール 100 g に溶解し、室温下、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 18.20 g を添加した。1時間攪拌した後、減圧濃縮、真空ポンプにて減圧乾燥した。ジクロロメタン 500 ml に溶解し、メンブランフィルターによる濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物である無色液体 26.52 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:



2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

#### 実施例 26

5 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムヘキサフルオロホスフェートの合成

実施例 10 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 20.0 g を水 120 g に溶解し、ポタシウムヘキサフルオロホスフェート 22.2 g を添加すると白色固体が析出した。30 分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 120 g の水で 6 回洗浄した後、乾燥した。白色固体の目的物 25.1 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

#### 実施例 27

15 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムヘキサフルオロホスフェートの合成

実施例 15 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムスルホネート 2.85 g を水 15 g に溶解し、室温下、ヘキサフルオロリン酸カリウム (ステラケミファ製) 2.65 g を添加した。1 時間攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 30 g の水にて 6 回洗浄した後、減圧濃縮、減圧乾燥し目的物 1.51 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

#### 25 実施例 28

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (ペンタフルオロエタン

## スルホニル) イミドの合成

実施例 10 で製造した N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 15.0 g を水 50 g に溶解し、リチウムビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミド 35.1 g を添加した。30 分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 50 g の水で 10 回洗浄した後、乾燥した。無色液体の目的物 31.4 g を得た。

## 実施例 29

## N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

N-メチルピロリジン (試薬: 東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水共に 0.1% 以下) 87.0 g を 510 g の脱水アセトン (水 0.1% 以下) に溶解し、窒素置換した。3℃ 下クロロメチルエチルエーテル (試薬: 東京化成製を蒸留精製) 96.6 g を 1 時間で滴下した。5℃ にて 1 時間攪拌し、5~15℃ 以下にて 4 時間攪拌し、反応を終了した。反応終了後濃縮し、真空ポンプにより減圧乾燥した。2-ブタノン/アセトン混合溶媒 (8/2 = V/V) 7.00 ml を加え、-30℃ にて再結晶した。濾過、2-ブタノン/アセトン混合溶媒にて洗浄した後、減圧乾燥し目的物である 153.1 g の白色結晶を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.30 (t 3H), 2.23 (m 4H), 3.12 (s 3H), 3.47 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.89 (q 2H), 4.71 (s 2H)

## 20 実施例 30

## N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

実施例 29 で製造した N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 30.0 g を MeOH 30.0 g に溶解し、30 wt%  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液 51.3 g を添加した。130℃ の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノールを除き目的物 37.2 g を得た。

得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例4と同様におこなった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.29 (t 3H), 2.20 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.44 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.86 (q 2H), 4.63 (s 2H)

5 性状 (25℃) : 液体

伝導度 (25℃) :  $5.4 \text{ mS cm}^{-1}$ .

耐電圧 : 6.0 V

実施例31

10 N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタン  
スルフォニルイミドの合成

実施例29で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロ  
ライド15.5gを水92gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタン  
スルフォニルイミド (試薬 : Aldrich製) 30.0gを添加した。30分  
攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200gの水にて6  
15 回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物31.8gを得た。

得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例4と同様におこなった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.29 (t 3H), 2.21 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.86 (q 2H), 4.62 (s 2H)

20 性状 (25℃) : 液体

伝導度 (25℃) :  $5.0 \text{ mS cm}^{-1}$

耐電圧 : 5.7 V

実施例32

N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライドの合成

25 N-エチルピロリジン (試薬 : 東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水  
共に0.1%以下) 34.71gを189gの脱水アセトン (水0.1%以下) に

溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル（試薬：東京化成製を蒸留精製）28.18 gを1時間で滴下した。5℃にて5時間攪拌し反応を終了した。濾過、100 gのアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体50.08 gを得た。

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.36 (m 3H), 2.17 (m 4H), 3.41~3.64 (m 6H), 3.64 (s 3H), 4.59 (s 2H)

### 実施例33

10 N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

実施例32で製造したN-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド29.5 gをMeOH30.0 gに溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液50.4 gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ およびメタノールを除き目的物36.5 gを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.33 (m 3H), 2.16 (m 4H), 3.41~3.62 (m 6H), 3.62 (s 3H), 4.54 (s 2H)

### 実施例34

20 N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

実施例32で製造したN-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド15.38 gを水88 gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（試薬：Aldrich製）30.13 gを添加した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200 gの水にて7回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物30.5 gを得た。

25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1. 3 3 (m 3 H), 2. 1 6 (m 4 H), 3. 3 9 ~ 3. 6 2 (m 6 H), 3. 6 2 (s 3 H), 4. 5 4 (s 2 H)

### 実施例 3 5

N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムクロライドの合成

- 5 N-エチルピロリジン (試薬: 東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水共に 0. 1 % 以下) 3 4. 9 0 g を 2 0 3 g の脱水アセトン (水 0. 1 % 以下) に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル (試薬: 東京化成製を蒸留精製) 3 3. 2 7 g を 1 時間で滴下した。5℃にて 5 時間攪拌し反応を終了した。-30℃まで冷却し、濾過、100 g の冷アセトンにて洗浄、減圧乾燥
- 10 し 5 2. 1 0 g の目的物を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1. 2 7 ~ 1. 3 7 (m 6 H), 2. 1 8 (m 4 H), 3. 4 1 ~ 3. 6 8 (m 6 H), 3. 8 4 (q 2 H), 4. 6 4 (s 2 H)

### 実施例 3 6

- 15 N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレーートの合成

実施例 3 5 で製造した N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムクロライド 2 5. 0 g を MeOH 2 5. 0 g に溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液 3 6. 7 g を添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化

20 水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノールを除き目的物 3 0. 4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1. 2 6 ~ 1. 3 6 (m 6 H), 2. 1 6 (m 4 H), 3. 3 9 ~ 3. 6 1 (m 6 H), 3. 8 3 (q 2 H), 4. 5 9 (s 2 H)

### 実施例 3 7

- 25 N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライドの合成

N-プロピルピロリジン 3 6. 3 3 g を 1 8 6 g の脱水アセトン (水 0. 1 % 以

下)に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)25.76gを1時間で滴下した。5℃にて5時間攪拌し反応を終了した。濾過、100gのアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体58.10gを得た。

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

0.99 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (m 4H), 3.28~3.64 (m 6H), 3.63 (s 3H), 4.58 (s 2H)

#### 実施例38

N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの

10 合成

実施例37で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド28.0gをMeOH28.0gに溶解し、3.0wt%  $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液44.4gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ およびメタノールを除き目的物34.0gを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.00 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26~3.62 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H)

#### 実施例39

N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンス

20 ルフォニルイミドの合成

実施例37で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド15.31gを水71gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンルフォニルイミド(試薬:Aldrich製)28.01gを添加した。

30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200gの水  
25 にて7回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物32.10gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.00 (t 3H), 1.74 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26~3.61 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H)

#### 実施例 40

##### 5 N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライドの合成

N-プロピルピロリジン 36.22 g を 200 g の脱水アセトン (水 0.1% 以下) に溶解し、窒素置換した。5℃ 下クロロメチルエチルエーテル (試薬: 東京化成製を蒸留精製) 30.25 g を 1 時間で滴下した。5℃ にて 5 時間攪拌し反応を終了した。濾過、100 g のアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体 53.30 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.01 (t 3H), 1.31 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (br 4H), 3.31 (m 2H) 3.50 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.84 (q 2H) 4.63 (s 2H)

##### 15 実施例 41

N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

実施例 40 で製造した N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド 30.0 g を MeOH 30.0 g に溶解し、30 wt%  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液 44.4 g を添加した。130℃ の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノールを除き目的物 35.9 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm :

1.00 (t 3H), 1.28 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (br 4H), 3.29 (m 2H) 3.47 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.82 (q 2H) 4.59 (s 2H)

##### 25 実施例 42

N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライドの合成

N-イソプロピルピロリジン 40.00 g を脱水 2-ブタノン (試薬: 和光純薬製) 361 g に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル (試薬: 東京化成製を蒸留精製) 28.76 g を 0.5 時間で滴下した。滴下終了後は徐々に昇温し室温にて 10 時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生成した固体を窒素下濾別した。200 ml の 2-ブタノンにて洗浄した後、減圧乾燥し、目的物 66.40 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.41 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.58 (m 4H), 3.60 (s 3H), 3.84 (m 1H), 4.60 (s 2H)

#### 実施例 4 3

N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

実施例 4 2 で製造した N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライド 30.0 g を MeOH 30.0 g に溶解し、30 wt %  $\text{HBF}_4$  のメタノール溶液 47.6 g を添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の  $\text{HBF}_4$  およびメタノールを除き目的物 36.7 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.40 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.54 (m 4H), 3.59 (s 3H), 3.82 (m 1H), 4.57 (s 2H)

#### 実施例 4 4

N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムビストリフルオロメタン sulfonilimid の合成

実施例 4 2 で製造した N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライド 15.48 g を水 90 g に溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタン sulfonilimid (試薬: Aldrich 製) 27.98 g を添加し



た。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200gの水にて10回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物26.84gを得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

5 1.42 (m 6H), 2.13 (m 4H), 3.55 (m 4H), 3.59 (s 3H), 3.82 (m 1H), 4.56 (s 2H)

#### 実施例45

N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライドの合成

10 N-イソプロピルピロリジン40.09gを脱水2-ブタノン(試薬:和光純薬製)361gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)33.54gを0.5時間で滴下した。滴下終了後は徐々に昇温し室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生成した固体を窒素下濾別した。200mlの2-ブタノンにて洗浄した後、更200mlのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し、目的物55.72gを得た。

15  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.29 (t 3H) 1.43 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.57 (m 4H), 3.83 (q 2H), 3.85 (m 1H), 4.66 (s 2H)

#### 実施例46

20 N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

実施例45で製造したN-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライド30.0gをMeOH30.0gに溶解し、30wt%  $\text{HBF}_4$ のメタノール溶液47.6gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の $\text{HBF}_4$ およびメタノールを除き目的物36.7gを得た。

25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm:

1.28 (t 3H) 1.41 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.55 (m

4 H), 3.81 (m 3 H), 4.62 (s 2 H)

#### 比較例 17

テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEA)

5 テトラエチルアンモニウムブロマイド (試薬: 東京化成製) 120 g をメタノール 120 g に溶解し、30 wt % HBF<sub>4</sub> のメタノール溶液 172 g を添加した。30 分攪拌するとテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの結晶が析出した。溶液を濾過後、結晶をイソプロピルアルコールで洗浄してから、130 °C の加熱下、窒素気流中にて乾燥し、副生した臭化水素と過剰の HBF<sub>4</sub> およびメタノール、イソプロピルアルコールを除き目的物 (白色固体) 118 g を  
10 得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) - δ ppm :

1.28 (m 12 H), 3.29 (q 8 H)

#### 実施例 47

15 実施例 30 で製造した N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 10 に示した。

#### 実施例 48

20 実施例 33 で製造した N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 11 に示した。

#### 実施例 49

25 実施例 36 で製造した N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。

電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 1 2 に示した。

#### 実施例 5 0

5 実施例 3 8 で製造した N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 1 3 に示した。

#### 実施例 5 1

10 実施例 4 1 で製造した N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 1 4 に示した。

#### 実施例 5 2

15 実施例 4 3 で製造した N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 1 5 に示した。

#### 実施例 5 3

20 実施例 4 6 で製造した N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 4 と同様におこなった。測定結果を表 1 6 に示した。

#### 実施例 5 4

25 実施例 3 1 で製造した N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネート（キシダ化学株式

会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表17に示した。

#### 実施例55

- 5 実施例39で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表18に示した。

#### 10 実施例56

- 実施例31で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1(V/V)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表19に示した。

#### 実施例57

- 実施例39で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1(V/V)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表20に示した。

#### [表10]

第4級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート(EOMMP-BF<sub>4</sub>)

- 25 溶媒：プロピレンカーボネート(PC)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
20	12.6
29	15.0
40	14.6
60	12.7
80	9.2
100	5.4

〔表 1 1〕

第 4 級アンモニウム塩：N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EMMP-BF<sub>4</sub>)

5 溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
20	12.7
29	15.5
35	15.7
40	15.6
50	15.1
60	13.5
80	9.2

〔表 1 2〕

第 4 級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EEMP-BF<sub>4</sub>)

10 溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
20	12.3
31	14.9
40	14.7
60	12.7
80	8.8

〔表 1 3〕

第4級アンモニウム塩：N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート (MMPP-BF<sub>4</sub>)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	11.8
40	13.6
60	11.3
80	飽和

5

〔表 1 4〕

第4級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EMPP-BF<sub>4</sub>)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	11.5
40	12.9
60	10.4
80	6.5

10

〔表 1 5〕

第4級アンモニウム塩：N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート (MMIP-BF<sub>4</sub>)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	8.3
40	13.5
60	10.7
80	飽和

15

〔表 1 6〕

第4級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウム  
テトラフルオロボレート (EMI P-BF<sub>4</sub>)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	11.4
40	12.9
60	9.9
80	飽和

5

〔表 1 7〕

第4級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス  
トリフルオロメタンスルフォニルイミド (EOMMP-TFSI)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	8.2
40	11.4
60	11.2
80	8.7
100	5.0

10

〔表 1 8〕

第4級アンモニウム塩：N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビス  
トリフルオロメタンスルフォニルイミド (MMP P-TFSI)

溶媒：プロピレンカーボネート (PC)

15

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
20	8.0
40	11.4
60	11.1
80	8.4
100	4.6

〔表 19〕

第4級アンモニウム塩：N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス  
トリフルオロメタンスルフォニルイミド (EOMMP-TFSI)

- 5 溶媒：エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート [EC/DMC=1/1  
(V/V)]

濃度 (%)	電気伝導度/ $\text{mScm}^{-1}$ (25°C)
0	0
20	12.3
30	15.1
40	16.8
50	16.9
60	16.1
80	11.2
100	5.0

〔表 20〕

第4級アンモニウム塩：N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビス  
トリフルオロメタンスルフォニルイミド (MMPP-TFSI)

- 10

溶媒：エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート [EC/DMC=1/1  
(V/V)]



濃度 (%)	電気伝導度/mScm <sup>-1</sup> (25℃)
0	0
20	12.2
30	14.9
40	16.5
50	16.6
60	15.3
80	10.5
100	4.6

### ＜電気二重層キャパシタ用電解液の調製＞

#### 実施例 58 (MMMP-BF<sub>4</sub>/PC)

- 5 実施例 20 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (PC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm
- 10 ppm 以下であることを確認した。混合濃度は表 21 に掲げる通りとした。

#### 実施例 59 (MMMP-BF<sub>4</sub>/DMC)

- 実施例 20 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート (DMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm
- 15 ppm 以下であることを確認した。混合濃度は表 22 に掲げる通りとした。

#### 実施例 60 (MMMP-BF<sub>4</sub>/EMC)

- 実施例 20 で製造した N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (EMC) (キシダ化学株式会社
- 20

製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7) で測定し、 $30\text{ ppm}$ 以下であることを確認した。混合濃度は表23に掲げる通りとした。

5 実施例61 (MMMP- $\text{BF}_4$ /DMC+EMC)

実施例20で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) およびエチルメチルカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7) で測定し、 $30\text{ ppm}$ 以下であることを確認した。混合濃度は表24に掲げる通りとした。

10 実施例62 (EOMMP- $\text{BF}_4$ /EMC)

実施例30で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (EMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7) で測定し、 $30\text{ ppm}$ 以下であることを確認した。混合濃度は表25に掲げる通りとした。

15 20 実施例63 (EMMP- $\text{BF}_4$ /EMC)

実施例33で製造したN-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (EMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が $-60^{\circ}\text{C}$ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7) で測定し、 $30\text{ ppm}$ 以下であることを確認した。混合濃度は表26に掲げる通りとした。

実施例 6 4 (EMP-BF<sub>4</sub>/EMC)

実施例 3 6 で製造した N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (EMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。混合濃度は表 2 7 に掲げる通りとした。

実施例 6 5 (EMPP-BF<sub>4</sub>/EMC)

実施例 4 1 で製造した N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (EMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。混合濃度は表 2 8 に掲げる通りとした。

比較例 1 8 (TEMA-BF<sub>4</sub>/PC)

比較例 1 1 で製造した N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、種々濃度で、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。混合濃度は表 2 9 に掲げる通りとした。

比較例 1 9 (TEA-BF<sub>4</sub>/PC)

比較例 1 7 で製造したテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) とを、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの濃度が 0.8 M になるように、露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合

後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表30に掲げる通りとした。尚テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で混合したが不溶であった。

比較例20（EMI-BF<sub>4</sub>/PC）

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI-BF<sub>4</sub>）とプロピレンカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表31に掲げる通りとした。

比較例21（TEMA-BF<sub>4</sub>/EMC）

比較例11で製造したN,N,N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表32に掲げる通りとした。

比較例22（TEMA-BF<sub>4</sub>/DMC）

比較例11で製造したN,N,N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下で

あることを確認した。混合濃度は表 3 3 に掲げる通りとした。

比較例 2 3 (EMI-BF<sub>4</sub>/EMC)

- 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、  
5 種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表 3 4 に掲げる通りとした。

比較例 2 4 (EMI-BF<sub>4</sub>/DMC)

- 10 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度  
15 は表 3 5 に掲げる通りとした。

比較例 2 5

- 比較例 7 で製造したN-エチル-N-メトキシメチル-N,N-ジメチルアンモニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッ  
20 シャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表 3 6 に掲げる通りとした。

比較例 2 6

- 比較例 9 で製造したN,N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式  
25 会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下

の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表37に掲げる通りとした。

比較例27 (MMEP-BF<sub>4</sub>/EMC)

- 5 比較例1で製造したN-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下
- 10 であることを確認した。混合濃度は表38に掲げる通りとした。

比較例28 (MMMP I-BF<sub>4</sub>/EMC)

- 比較例3で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレート (MMMP I-BF<sub>4</sub>) とエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-6
- 15 0℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表39に掲げる通りとした。

比較例29 (MMMM-BF<sub>4</sub>/EMC)

- 20 比較例5で製造したN-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート (MMMM-BF<sub>4</sub>) とエチルメチルカーボネート（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表40に掲げる通りとした。
- 25

### ＜混合状態の観察＞

実施例 58～実施例 65 および比較例 18～比較例 29 で得られた各種組成物を、ドライボックス内で 4 c c ずつ、スクリュウ栓が付いたガラス容器に移し、ドライボックスの外に取り出した。各種溶液が入ったガラス容器を恒温槽に浸漬し、25℃、0℃、-30℃でそれぞれ5時間保持し、目視で状態を確認した。結果を表 21～表 40 に示した。表において、「-」は二層分離を、「固」は固体状態を示す。

### ＜電気伝導度の測定＞

混合状態の観察後、分離していない、或いは固化していない液体状態の組成溶液について、再度ドライボックス内から溶液を取り出し電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定には、導電率計 (CDM210 Radiometer 社製) を使用した。測定セルには XE-100 (Radiometer 社製) を使用した。結果を、表 21～表 40 に示した。

15 [表 21]

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (wt%)	プロピレンカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
14.5	85.5	11.8	6.7	2.3
17.8	82.2	13.1	7.4	2.5
27	73	15.4	8.4	2.6
35.6	64.4	15.9	8.4	2.5
44.3	55.3	15.7	8.1	2.4
71.0	29.0	13.0	5.7	1.3

〔表 2 2〕

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	ジメチルカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-10℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—	—
40	60	16.5	固	固	固
60	40	19.2	10.7	固	固
65	35	18.9	10.4	7.6	固
80	20	14.9	7.1	4.9	1.6

〔表 2 3〕

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
65	35	14.8	8.1	2.5
80	20	11.9	5.6	1.4
100wt%	0	7.1	2.5	0.4

5

〔表 2 4〕

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	ジメチルカーボネート (wt%)	エチルメチルカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
60	10	30	15.6	8.4	2.6
60	20	20	16.9	9.1	2.8
60	30	10	18.0	9.8	固



〔表 2 5〕

N-エトキシメチル-N- メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	11.9	6.2	1.9
80	20	9.9	4.3	1.0
100wt%	0	5.4	1.8	0.2

〔表 2 6〕

N-エチル-N-メトキシ メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	13.2	6.9	0.8
80	20	10.6	固	固

5

〔表 2 7〕

N-エトキシメチル-N- エチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	8.8	5.3	2.1
60	40	11.8	6.2	1.8
80	20	9.3	3.9	0.8

〔表 2 8〕

N-エトキシメチル-N- プロピルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	7.3	4.2	1.6
60	40	9.1	4.6	1.3
80	20	6.7	2.5	固

〔表 2 9〕

5 (TEMA-BF<sub>4</sub>/PC)

N, N, N-トリエチル- N-メチルアンモニウム テトラフルオロボレート (wt%)	プロピレンカー ボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
10	90	10.0	5.6	1.9
20	80	14.1	7.8	2.4
30	70	15.4	7.9	2.2
38	62	15.0	7.6	固

〔表 3 0〕 (TEA-BF<sub>4</sub>/PC)

テトラエチルアンモ ニウムテトラフルオ ロボレート (wt%)	プロピレン カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
14.5	85.5	12.0	塩の析出 が激しい	塩の析出 が激しい

〔表 3 1〕 (EMI-BF<sub>4</sub>/PC)

エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (wt%)	プロピレンカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	15.7	8.4	2.7
40	60	19.8	10.3	2.8
60	40	20.0	9.4	2.2
80	20	18.2	7.7	1.5
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 3 2〕 (TEMA-BF<sub>4</sub>/EMC)

N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチルカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
不溶 : 1>	99<	0.00003	—	—

5

〔表 3 3〕 (TEMA-BF<sub>4</sub>/DMC)

N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート (wt%)	ジメチルカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
不溶 : 1>	99<	0.00003	—	—

10 〔表 3 4〕 (EMI-BF<sub>4</sub>/EMC)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチルカーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	18.6	8.7	2.1
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 3 5〕 (EMI-BF<sub>4</sub>/DMC)

1-エチル-3-メチル イミダゾリウムテトラフ ルオロボレート (wt%)	ジメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	20.3	12.8	固
60	40	25.4	13.8	固
80	20	21.9	10.5	2.6
100wt%	0	15.3	5.9	固

〔表 3 6〕

N-エチル-N-メトキシ メチル-N,N-ジメチル アンモニウムテトラフ ルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	10.0	3.9	0.6
100wt%	0	4.4	1.0	0.1

5

〔表 3 7〕

N,N-ジエチル-N-メトキシ エチル-N-メチルアンモニ ウムテトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	8.1	3.5	0.8
80	20	4.7	1.4	0.1
100wt%	0	1.2	0.2	固

〔表 3 8〕 (MMEP-BF<sub>4</sub>/EMC)

N-メトキシエチル-N- メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	6.6	2.4	0.4
100wt%	0	2.8	0.7	固

〔表 3 9〕 (MMMP I-BF<sub>4</sub>/EMC)

N-メトキシメチル-N- メチルピペリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	4.8	1.4	0.1
100wt%	0	0.9	0.1	固

5

〔表 4 0〕 (MMMM-BF<sub>4</sub>/EMC)

N-メトキシメチル-N- メチルモルホリニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (0℃) mScm <sup>-1</sup>	伝導度 (-30℃) mScm <sup>-1</sup>
20	80	—	—	—
40	60	—	—	—
60	40	—	—	—
80	20	—	—	—
100wt%	0	固	固	固

実施例 66～67 および比較例 30

＜円筒型電気二重層キャパシタの製造等＞

図 1 において、円筒型電気二重層キャパシタ 1 は円筒状密閉容器 2 を有し、その密閉容器 2 内に電極巻回体 3、2 つの円盤状集電体 4、5 および電解液が収容  
5 されている。

図 2 に示すように、電極巻回体 3 は、帯状正極 6、帯状負極 7 およびそれらの一方、実施例では帯状正極 6 を挟む 2 つの帯状セパレータ 8、9 よりなる重合せ物を、帯状正極 6 の外側に在る一方の帯状セパレータ 8 が最も内側に位置するように A1 製巻心 10 を中心に渦巻状に巻回したものである。この場合、帯状正、負  
10 極 6、間に存する他方の帯状セパレータ 9 は、外周の帯状負極 7 を覆うべく略一卷分だけ帯状負極 7 の終端より延出している。

帯状正極 6 は、それぞれ帯状集電体 11 およびその帯状集電体 11 の両面に積層形成された一対の分極性電極 12 を有する。帯状正極 6 において、集電体 11 両面の長手方向一側縁部は電極不存在領域であって正極端子との接続部 13 とし  
15 て機能する。帯状負極 7 は帯状正極 6 とは点対称の関係にあり、その集電体 11 両面の長手方向他側縁部は電極不存在領域であって負極端子との接続部 14 とし  
て機能する。

図 1 に示すように、密閉容器 2 は A1 製有底筒形本体 15 と、その開口を閉鎖する蓋板 16 よりなる。その蓋板 16 は本体 15 に溶接された A1 製環状外周板  
20 17 と、その外周板 17 の内周縁に外周溝 18 を嵌着させた電気絶縁性樹脂製環状中間板 19 と、その中間板 19 の内周溝 20 に外周凸部 21 を嵌着させた A1 合金製筒状正極端子 22 を有する。

一方の A1 合金製円盤状集電体 4 において、その中心に在るボス 23 は筒状正極端子 22 の中心孔 24 に嵌合してそれに溶接されている。また円盤部 25 は、  
25 放射状に配列されて下方に突出する複数の V 形凸条 26 を有し、それら凸条 26 の底部に図 2 に示す帯状正極 6 の接続部 13 が溶接されている。

他方のA1合金製円盤状集電体5において、その中心に在るボス27は負極端子28である有底筒形本体15の底壁に溶接されている。また円盤部29は、放射状に配列されて上方へ突出する複数の山形凸条30を有し、それら凸条30の稜線部に図2に示す帯状負極7の接続部14が溶接されている。

- 5 電解液は、負極側円盤状集電体5のボス27に形成された注入孔31から密閉容器2内に注入され、その後、注入孔31はゴム栓32により封鎖される。

- 図2に示す各分極性電極12は活性炭、導電フィラおよびバインダよりなる。原料として活性炭を80wt%，ケッチェンブラックEC 10wt%およびテフロン6J（商品名、三井デュポンフロロケミカル社製）10wt%を混練し、  
10 次いで混練物を用いて圧延を行い、厚さ150 $\mu$ mの電極シートを製作した。電極シートから幅103mm、長さ1400mmの複数の帯状分極性電極12を切出し、次いで2枚の分極性電極12と、幅109mm、長さ1400mm、厚さ30 $\mu$ mのアルミ箔よりなる帯状集電体11とを一对の加圧ローラを用い、線圧6tにて圧着して帯状正極6を製作した。また同様の方法で帯状負極7を製作した。  
15 た。

帯状正極6、帯状負極7および帯状正極6を挟む両帯状セパレータ8、9よりなる重合せ物を、帯状正極6の外側に在る一方の帯状セパレータ8が最も内側に位置するようにA1製巻心10を中心に渦巻き状に巻回して、外径D1が38.5mmで、長さが115mmの電極巻回体3を製造した。

- 20 電極巻回体3を、内径D2が39.5mmで、長さが120mmの有底筒形本体15内に入れ、次いでその本体15内に実施例59～60および比較例18の電解液を注入した。その後、注入孔31をゴム栓32により封鎖した。

- 上記のようにして作成された円筒型電気二重層キャパシタの耐久信頼性を確認すべく、45℃の環境下にて、連続的に2.5Vの電圧を印加した際の性能変化  
25 を下記に示す。

# ＜円筒型電気二重層キャパシタによる結果＞

上記のようにして作成された円筒型電気二重層キャパシタの耐久信頼性を確認すべく、45℃の環境下にて、1000時間の間、連続的に2.5Vの電圧を印加した際の1000時間後の性能を下表に示す。

- 5 表41、および図3～5において、静電容量、抵抗、発生ガス量の値は比較例30の値を100とする相対値で表されている。

〔表41〕

電気二重層 キャパシタ	電解液	電解液組成	静電容量 (%)	抵抗 (%)	発生ガス (%)
実施例66	実施例59	MMMP-BF <sub>4</sub> /DMC	113	89	57
実施例67	実施例60	MMMP-BF <sub>4</sub> /EMC	105	121	70
比較例30	比較例18	TEMA-BF <sub>4</sub> /PC	100	100	100

## 10 ＜電気二重層キャパシタの製造A＞

### 実施例68

- 実施例58で調製された電解液を使用して図6の構造を有する電気二重層キャパシタAを製造した。電極33及び電極34は、活性炭を主成分とする電導性物質、バインダー、N-メチルピロリドンとともに混練して得られたペーストをアルミニウム箔に150μmの厚さで塗工後、乾燥して得られたシート状電極を円板状に切り出したものである。容器体36、容器体37、スペーサー、スプリングは共にステンレス鋼製であり、セパレータは、ポリプロピレン不織布である。
- 電気二重層キャパシタの組み立てはアルゴンガスを満たしたグローブボックス内でおこなった。電極33、電極34、容器体36、容器体37、スプリング、スペーサーは120℃の加熱下、24時間真空乾燥した後、グローブボックス内に持ち込んだ。実施例58の電気二重層キャパシタ用電解液を電極33、電極34、
- 15
- 20



セパレータに含浸させ、図6の構成で容器体36と容器体37をガスケットを介してかしめることによって電気二重層キャパシタを得た。

#### 比較例31

実施例68において、実施例58で調製した電解液に代えて、比較例18で調製した電解液を使用した以外は、実施例68と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

#### 比較例32

実施例68において、実施例58で調製した電解液に代えて、比較例19で調製した電解液を使用した以外は、実施例64と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

#### 測定例

実施例68及び比較例31、比較例32で作製されたコイン型電気二重層キャパシタに関し、内部抵抗および静電容量を25℃、-30℃において測定した。コイン型セルを専用のホルダにセットした後、低温恒温槽に浸漬してコイン型セルの温度を一定に保つようにした。この際、ホルダ全体をビニール袋で覆い、コイン型セルが恒温槽内の冷媒に接液しないようにした。所定の温度に設定した恒温槽に、コイン型セルを浸漬し、4時間保持した後、電気二重層キャパシタの充放電を開始した。電流密度が2.0mAの定電流充電をおこない、電圧が2.5Vに達した時点で定電圧充電に切り替えた。2.5Vで120分保持した後、2.0mAの定電流放電をおこない、電圧が0Vに達した時点で低電圧放電に切り替え0Vで120分間保持した。放電の際の電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した。また、放電直後の電圧降下の値と放電電流の値とからセルの内部抵抗を算出した。実施例68の25℃と-30℃における内部抵抗と静電容量を100とした際の比較例31と比較例32の結果を表42に示した。

〔表 4 2〕

電気二重層 キャパシタ	電解液	電解液組成	内部抵抗		静電容量	
			-30℃	25℃	-30℃	25℃
実施例 6 8	実施例 5 8	1.5 M M M M P - B F <sub>4</sub> / P C	100	100	100	100
比較例 3 1	比較例 1 8	1.5 M T E M A - B F <sub>4</sub> / P C	122	134	99	89
比較例 3 2	比較例 1 9	0.8 M T E A - B F <sub>4</sub> / P C	147	192	98	91

### ＜電気二重層キャパシタの製造 B＞

#### 実施例 6 9

- 5 次に、実施例 5 9～6 1 で調製された電解液を、図 7 の構造を有する容器に充填し、電気二重層キャパシタ B を製造した。なお、第一の電極 4 3 及び第二の電極 4 5 は、いずれも活性炭を主成分とする電導性物質をバインダーと混練して、円板状に成形したものであり、第一の容器 4 2 及び第二の容器 4 4 は共にアルミニウム製であり、第一の電極 4 3 及び第二の電極 4 5 は、それぞれ電導性接着剤
- 10 等により接着されている。また、隔離膜 4 6 は、レーヨン系抄紙である。

電気二重層キャパシタは、図 7 の構造、上記の材質の容器を 150℃で、5 時間真空乾燥した後、アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で、実施例 5 9～6 1 で調製した電解液を注入することにより製造した。

#### 比較例 3 3～比較例 3 6

- 15 実施例 6 9 において、実施例 5 9～6 1 で調製した電解液に代えて、比較例 1 8、20、23 および 24 で調製した電解液を使用した以外は、実施例 6 9 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

### ＜電気二重層キャパシタの反応電流値の測定＞

- 実施例 6 9 及び比較例 3 3 で製造された電気二重層キャパシタに対し、充放電
- 20 試験装置を用いて段階的に電圧を印加し、各電圧毎に、電解液の分解によって生じる反応電流を測定することにより、実施例 5 9～6 1 と比較例 1 8、20、2

3 および 2 4 の電解液の耐電圧を求めた。

すなわち、まず 2 5℃にて 2.4 V まで定電流にて充電を行った後、2.4 V にて 2 時間保持充電した際の電解液の分解による反応電流値を測定した。次いで、定電流にて所定電圧 (0.1 V) まで放電し、2.6 V まで定電流にて充電を行った後、2.6 V にて 2 時間保持充電した際の反応電流値を測定した。以後同様にして、4.0 V まで 0.2 V ずつ段階的に電圧を上昇させていき、その度に反応電流値を測定した。反応電流値が初めて 0.1 mA を超える電圧を耐電圧値とする。結果を図 8 及び表 4 3 に示す。なお、この電気二重層キャパシタは、実際には約 2.5 V で使用するが、この耐電圧値が高いほど長期の耐久性が優れていることが分かっている。

〔表 4 3〕

電気二重層 キャパシタ	電解液	電解液組成	耐電圧値 (V)	3.6 V における 反応電流 (mA)
実施例 6 9	実施例 5 9	MMMP-BF <sub>4</sub> /DMC	3.7	0.05
実施例 7 0	実施例 6 0	MMMP-BF <sub>4</sub> /EMC	3.7	0.0
実施例 7 1	実施例 6 1	MMMP-BF <sub>4</sub> /DMC+EMC	3.7	0.0
比較例 3 3	比較例 1 8	TEMA-BF <sub>4</sub> /PC	3.3	0.5
比較例 3 4	比較例 2 0	EMI-BF <sub>4</sub> /PC	3.1	2.5
比較例 3 5	比較例 2 3	EMI-BF <sub>4</sub> /EMC	2.9	5.0
比較例 3 6	比較例 2 4	EMI-BF <sub>4</sub> /DMC	2.9	8.1

実施例 6 9～7 1 で製造された電気二重層キャパシタは、3.2～3.4 V まで、  
15 反応電流が発生しなかったが、比較例 3 3～3 6 で製造された電気二重層キャパシタでは、3.0 V を超えると反応電流が発生した。また、実施例 6 9～7 1 で

製造された電気二重層キャパシタの方が、全ての電圧で反応電流が小さかった。

以上より、実施例 59～61 の電解液 (MMMP- $\text{BF}_4$ /DMC、MMMP- $\text{BF}_4$ /EMC、MMMP- $\text{BF}_4$ /DMC+EMC) の方が、従来の電気二重層キャパシタ用電解液として一般的に用いられている比較例 18 および 20 の電解液 (TEMA- $\text{BF}_4$ /PC、EMI- $\text{BF}_4$ /PC) に比較して、耐電圧が高く、耐久性に優れていることが判った。更に、高い電圧においても反応電流値が小さいことより、高電圧で作動させても静電容量の低下が小さく、長期信頼性が高いことが判った。

#### <リチウム二次電池用電解液の調製>

##### 10 実施例 7 2

実施例 20 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (MMMP- $\text{BF}_4$ ) にリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

##### 実施例 7 3

実施例 3 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (MMMP-TFSI) にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ( $\text{LiTFSI}$ ) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

##### 実施例 7 4

25 実施例 3 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (MMMP-TFSI) にリチウムビス (ト

- リフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) を 0.4 M の濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート (LiBF<sub>4</sub>) を 0.2 M の濃度で混合した。露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

#### 実施例 7 5

- 実施例 3 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (MMMP-TFSI) にリチウムビステトラフルオロボレート (LiBF<sub>4</sub>) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

#### 実施例 7 6

- 実施例 3 で得られた N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (MMMP-TFSI) と、エチレンカーボネート (EC)・エチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶液 (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。EC と EMC の体積混合比が EC : EMC = 1 : 3) とを種々濃度で混合し、この混合溶液にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が -60℃ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。液組成は表 4 4 に掲げる通りとした。

#### 比較例 3 7

- 比較例 9 で得られた N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート (DEMME-BF<sub>4</sub>) にリチウムテトラフルオ

ロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

5 比較例 38

比較例 10 で得られた N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (DEMME-TFSI) にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド ( $\text{LiTFSI}$ ) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス  
10 内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

比較例 39

比較例 10 で得られた N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアン  
15 モニウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (DEMME-TFSI) にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド ( $\text{LiTFSI}$ ) を 0.4 M の濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) を 0.2 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会  
20 社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7) で測定し、30 ppm 以下であることを確認した。

比較例 40

比較例 10 で得られた N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアン  
モニウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (DEMME-TFS  
25 I) にリチウムテトラフルオロボレート ( $\text{LiBF}_4$ ) を 0.6 M の濃度で混合した。露点が  $-60^\circ\text{C}$  以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の

溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認した。

#### 比較例 4 1

- 実施例 10 で得られたN, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアン  
5 モニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（DEMME-TFS  
I）と、エチレンカーボネート（EC）・エチルメチルカーボネート（EMC）  
の混合溶液（キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。ECとEM  
Cの体積混合比がEC：EMC=1：3）とを種々濃度で混合し、この混合溶液  
にリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を0.  
10 6 Mの濃度で混合した。露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混  
合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製、  
平沼微量水分測定装置AQ-7）で測定し、30 ppm以下であることを確認し  
た。液組成は表 4 4 掲げる通りとした。

#### <電気伝導度の測定>

- 15 実施例 7 2～実施例 7 6 および比較例 3 7～比較例 4 1 の電解液の電気伝導度を  
測定した。電気伝導度の測定には、導電率計（CDM210 Radiomet  
er 社製）を使用した。測定セルにはXE-100（Radiometer 社  
製）を使用した。結果を、表 4 4～表 4 6 に示した。

〔表 4 4〕

電解液	組成	電気伝導度 ( $\text{mScm}^{-1}$ ) (25°C)
実施例 7 2	0.6M $\text{LiBF}_4$ /MMMP- $\text{BF}_4$	4.4
実施例 7 3	0.6M $\text{LiTFSI}$ /MMMP-TFSI	1.9
実施例 7 4	0.4M $\text{LiTFSI}$ +0.2M $\text{LiBF}_4$ /MMMP-TFSI	2.4
実施例 7 5	0.6M $\text{LiBF}_4$ /MMMP-TFSI	2.4
比較例 3 7	0.6M $\text{LiBF}_4$ /DEMME- $\text{BF}_4$	0.8
比較例 3 8	0.6M $\text{LiTFSI}$ /DEMME-TFSI	1.0
比較例 3 9	0.4M $\text{LiTFSI}$ +0.2M $\text{LiBF}_4$ /DEMME-TFSI	1.3
比較例 4 0	0.6M $\text{LiBF}_4$ /DEMME-TFSI	1.4

〔表 4 5〕

リチウム塩濃度	実施例 7 6 の電解液の溶媒組成 (wt%)		電気伝導度 ( $\text{mScm}^{-1}$ ) (25°C)
	MMMP-TFSI	EC+EMC (体積比 EC:EMC=1:3)	
0.6M ( $\text{LiTFSI}$ )	0	100	7.1
	10	90	8.8
	20	80	9.7
	30	70	10.7
	40	60	10.0

5

〔表 4 6〕

リチウム塩濃度	比較例 4 1 の電解液の溶媒組成 (wt%)		電気伝導度 ( $\text{mScm}^{-1}$ ) (25°C)
	DEMME-TFSI	EC+EMC (体積比 EC:EMC=1:3)	
0.6M ( $\text{LiTFSI}$ )	0	100	7.1
	10	90	8.5
	20	80	8.8
	30	70	9.4
	40	60	9.3



## <リチウム二次電池の作製>

### 実施例 7 7

図 9 に示すようなコイン型リチウム二次電池を作製した。図 9 において、4 9 は正極、5 0 は負極、5 1 はセパレーター、5 2 は正極缶、5 3 は負極缶、5 4 はガスケット、5 5 はスペーサー、5 6 はスプリングである。図 9 に示すリチウム二次電池を以下に示す手順で作成した。正極缶 5 2、負極缶 5 3、スペーサー 5 5 およびスプリング 5 6 はステンレス製のものを使用した。負極 5 0 には厚さ 200  $\mu\text{m}$  のリチウム金属箔を円形状に切り出したものを使用した。次に正極 4 9 の作製を示す。LiCoO<sub>2</sub> 粉末と導電助剤のアセチレンブラックと結着剤の PVdF を 85 : 10 : 5 の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えペースト状にした。これを厚さ 30  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔上に電極塗工用アプリケーションで均一に塗工した。これを 120℃ で 8 時間、真空乾燥した後、電極打ち抜き機で円形状に切り出し正極 4 9 を得た。セパレータおよび切り出した正極に実施例 7 3 で得られた電解液を含浸させておく。正極を正極缶 5 2 の底面に載せ、その上にセパレーターを載置した後、ガスケット 5 4 を挿入した。その後、負極 5 0 とさらにその上に、スペーサー 5 5 とスプリング 5 6 と負極缶 5 3 とを順々にセパレーター上に載置し、コイン形電池かしめ機を使用して、正極缶 5 2 の開口部分を内方へ折曲することにより封口しリチウム二次電池を作成した。

実施例 7 8、ならびに比較例 4 2、比較例 4 3 は、表 4 7 に示した電解液を使用した以外は実施例 7 7 と同様の操作をしてリチウム二次電池を作成した。上記の通り作成した電池を下記のようにして充放電試験を実施した。充電は 0.21 mA の一定電流でおこない、電圧が 4.2 V に到達した時点で 4.2 V で 30 分間定電圧充電した。放電は 0.21 mA の定電流でおこない電圧が 3 V になるまで放電した。電圧が 3 V に到達したら 3 V で 30 分間保持し、以上の充電と放電を合わせて 1 サイクルとした。実施例 7 7 の充放電曲線を図 10 に示した。なお、実施例 7 7 の放電直後における  $iR$  損を 100 とした際の実施例 7 8 の  $iR$  損、

ならびに比較例 4 2、比較例 4 3 の  $iR$  損を比較した結果を表 4 7 に示した。

〔表 4 7〕

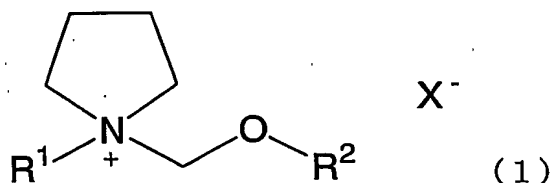
	電解液	$iR$ ドロップ
実施例 7 7	実施例 7 3	1 0 0
実施例 7 8	実施例 7 4	5 8
比較例 4 2	比較例 3 8	1 7 1
比較例 4 3	比較例 3 9	1 3 5

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明の電解質を使用すれば、耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することができ、溶媒に溶解した場合には、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液をしのぐ電気伝導性をもち、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスが得られる。また鎖状カーボネートへの溶解性にも優れ、高い耐電圧を要
- 10 する用途にも好適に使用できる。

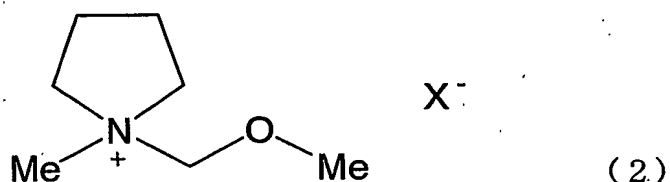
## 請求の範囲

1. 式(1)で表される第4級アンモニウム塩。



- 5 (式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。)

2. 式(2)で表される第4級アンモニウム塩。



(式中、 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。Meはメチル基を示す。)

- 10 3. アニオン成分 $X^-$ が、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(CF_3COO)^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の第4級アンモニウム塩。

4. アニオン成分 $X^-$ が、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ あるいは $BF_4^-$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の第4級アンモニウム塩。

5. アニオン成分 $X^-$ が、 $BF_4^-$ であることを特徴とする請求の範囲第2に記載の第4級アンモニウム塩。

6. 請求の範囲第1～5項のいずれか1項記載の第4級アンモニウム塩のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする組成物。

- 20 7. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

8. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

9. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

10. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

11. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

12. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

13. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

14. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

15. 請求の範囲第4項または第5項いずれか1項記載の第4級アンモニウム塩のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする組成物。

16. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。

17. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。

18. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲

図第 1 5 項に記載の組成物。

1 9. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第 1 5 項に記載の組成物。

2 0. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の  
5 範囲第 1 5 項に記載の組成物。

2 1. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第 1 5 項に記載の組成物。

2 2. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる 2 種以上の混合有  
10 機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 1 5 項に記載の組成物。

2 3. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第 1 5 項に記載の組成物。

2 4. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩と、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボ  
15 ネットから選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒を含むことを特徴とする組成物。

2 5. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩とジメチルカーボネートからなる組成物。

2 6. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩を重量濃度 4 0 % 以上含有することを特徴とする請求の範囲第 2 5 項に記載の組成物。

20 2 7. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩とエチルメチルカーボネートからなる組成物。

2 8. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩を重量濃度 6 5 % 以上含有することを特徴とする請求の範囲第 2 7 項に記載の組成物。

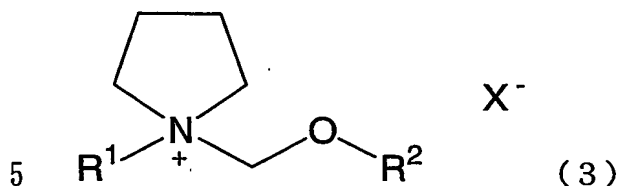
2 9. 請求の範囲第 5 項記載の第 4 級アンモニウム塩と、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる組成物。  
25

3 0. 請求の範囲第 5 記載の第 4 級アンモニウム塩とプロピレンカーボネート

からなる組成物。

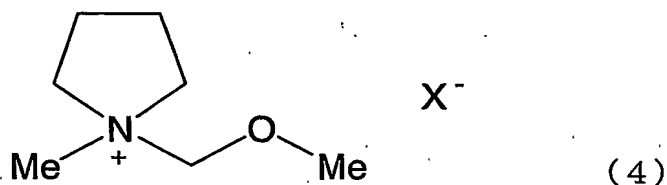
31. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩を重量濃度20～60%含有することを特徴とする請求の範囲第30項に記載の組成物。

32. 式(3)で表される電解質。



(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。)

33. 式(4)で表される電解質。



(式中、 $X^-$ は、含フッ素アニオンを示す。Meはメチル基を示す。)

34. アニオン成分 $X^-$ が、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第32項または第33項に記載の電解質。

15 35. アニオン成分 $X^-$ が、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ あるいは $BF_4^-$ であることを特徴とする請求の範囲第32項または33項に記載の電解質。

36. アニオン成分 $X^-$ が、 $BF_4^-$ であることを特徴とする請求の範囲第33項に記載の電解質。

20 37. 請求の範囲第32～36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種類以上を含むことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

38. 請求の範囲第32～36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

39. 請求の範囲第32～36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種類以上を有機溶媒に電解質濃度が0.1M以上になるように溶解したことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

40. 請求の範囲第32～36項のいずれか1項記載の電解質以外の電解質を添加したことを特徴とする請求の範囲第37項または第39項記載の電気化学デバイス用電解液。

41. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

42. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

43. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

44. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

45. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

46. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

47. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

48. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートか

らなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。

49. 請求の範囲第36記載の電解質とジメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。

5 50. 請求の範囲第36記載の電解質を重量濃度40%以上含有することを特徴とする請求の範囲第49項に記載の電気化学デバイス用電解液。

51. 請求の範囲第36記載の電解質とエチルメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。

52. 請求の範囲第36記載の電解質を重量濃度65%以上含有することを特徴とする請求の範囲第51項に記載の電気化学デバイス用電解液。

53. 請求の範囲第36記載の電解質と、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。

54. 請求の範囲第36記載の電解質とプロピレンカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。

15 55. 請求の範囲第36記載の電解質を重量濃度20～60%含有することを特徴とする請求の範囲第54項に記載の電気化学デバイス用電解液。

56. 請求の範囲第32～36のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。

57. 請求の範囲第32～36のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。

58. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

25 59. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または



2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

60. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

5 61. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

62. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

63. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第57  
10 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

64. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

65. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートか  
15 らなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

66. 請求の範囲第36項記載の電解質と、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。

20 67. 請求の範囲第36項記載の電解質と、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。

68. 請求の範囲第36項記載の電解質とプロピレンカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。

25 69. 請求の範囲第36項記載の電解質とジメチルカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。

70. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度40%以上含有することを特徴とする請求の範囲第69項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

71. 請求の範囲第36項記載の電解質とエチルメチルカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。

5 72. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度65%以上含有することを特徴とする請求の範囲第71項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

73. 請求の範囲第36項記載の電解液とジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。

74. 請求の範囲第36項記載の電解質とプロピレンカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。  
10

75. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度20~60%含有することを特徴とする請求の範囲第74項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。

76. 請求の範囲第32~35項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種とLi塩電解質とを含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。  
15

77. 請求の範囲第32~35項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種とLi塩電解質および有機溶媒とを含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

78. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。  
20

79. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン、1,2-ジメトキシエタンおよびテトラヒドロフランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次  
25

電池用電解液。

80. 有機溶媒が、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキエタン、およびテトラヒドロフランから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載

5 載のリチウム二次電池用電解液。

81. 有機溶媒が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートからなる混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。

82. 有機溶媒が、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートからなる混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。

83. 有機溶媒が、エチレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。

84. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。

85. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。

86. 請求の範囲第37～55項のいずれか1項記載の電気化学デバイス用電解液を用いたことを特徴とする電気化学デバイス。

20 87. 前記電気化学デバイスが電気二重層キャパシタ又は二次電池であることを特徴とする請求の範囲第86項記載の電気化学デバイス。

88. 請求の範囲第56項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ

89. 請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

25 90. 請求の範囲第58項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたこ

とを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 1. 請求の範囲第 5 9 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

5 9 2. 請求の範囲第 6 0 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 3. 請求の範囲第 6 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 4. 請求の範囲第 6 2 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

10 9 5. 請求の範囲第 6 3 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 6. 請求の範囲第 6 4 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

15 9 7. 請求の範囲第 6 5 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 8. 請求の範囲第 6 6 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

9 9. 請求の範囲第 6 7 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

20 1 0 0. 請求の範囲第 6 8 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

1 0 1. 請求の範囲第 6 9 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

25 1 0 2. 請求の範囲第 7 0 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

1 0 3. 請求の範囲第 7 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いた

ことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

104. 請求の範囲第72項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

5 105. 請求の範囲第73項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

106. 請求の範囲第74項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

107. 請求の範囲第75項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

10 108. 請求の範囲第76項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

109. 請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

15 110. 請求の範囲第78項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

111. 請求の範囲第79項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

112. 請求の範囲第80項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

20 113. 請求の範囲第81項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

114. 請求の範囲第82項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

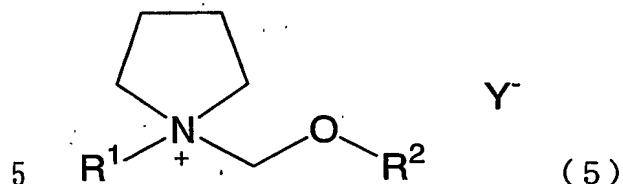
25 115. 請求の範囲第83項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

116. 請求の範囲第84項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたこと

を特徴とするリチウム二次電池。

117. 請求の範囲第85項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

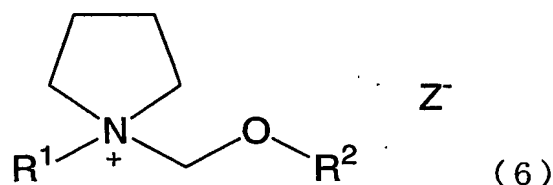
118. 式(5)で表される第4級アンモニウム塩。



(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $Y^-$ は、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $MeOCO_2^-$ を示す。)

119.  $R^1$ および $R^2$ がメチル基である請求の範囲第118項に記載の第4級アンモニウム塩。

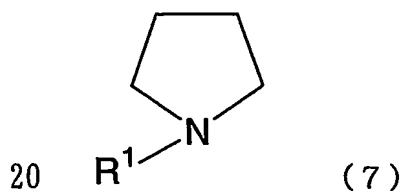
120. 式(6)で表される第4級アンモニウム塩。



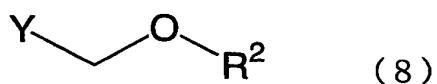
(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $Z^-$ は、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $1/2 SO_4^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $OH^-$ を示す。)

121.  $R^1$ および $R^2$ がメチル基である請求の範囲第120項に記載の第4級アンモニウム塩。

122. 式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物とを反応させることを特徴とする、式(5)で表される第4級アンモニウム塩の製造方法。

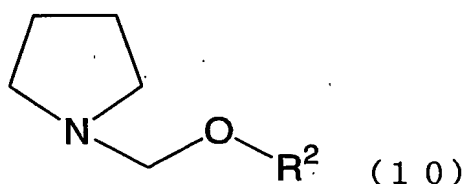


(式中、 $R^1$ は、上記と同じ。)



(式中、 $R^2$ およびYは、上記と同じ。)

- 1 2 3. 式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物とを反応させることを特徴とする、式(5)で表される第4級アンモニウム塩の製造方法。

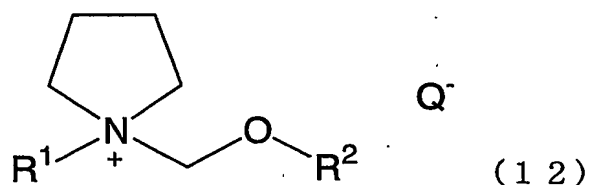


(式中、 $R^2$ は、上記と同じ。)



(式中、 $R^1$ およびYは、上記と同じ。)

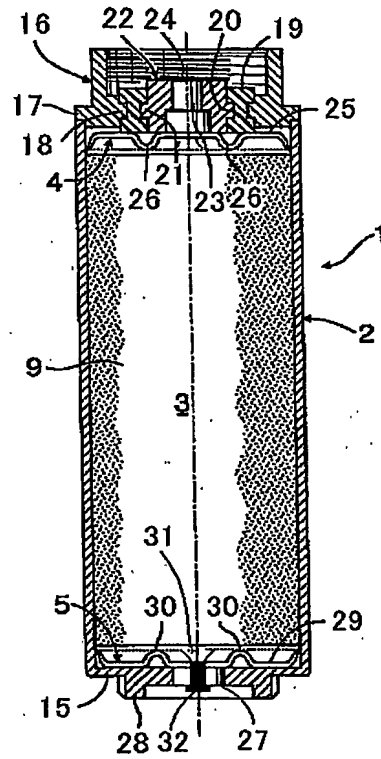
- 10 1 2 4. 式(12)で表される第4級アンモニウム塩。



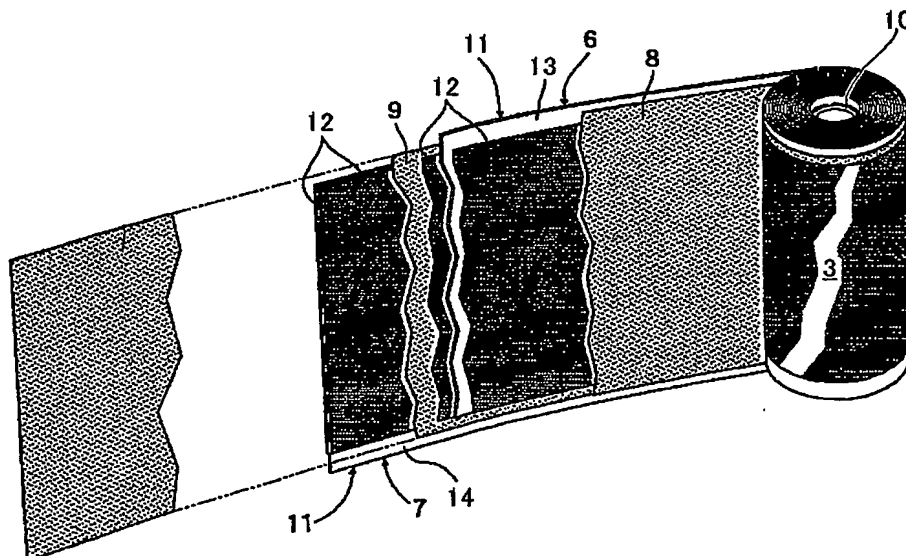
(式中、 $R^1$ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 $R^2$ は、メチル基あるいはエチル基を示す。 $Q^-$ は $R^1OCO_2^-$ を示す。)

- 1 2 5.  $R^1$ および $R^2$ がメチル基である請求の範囲第124項に記載の第4級アンモニウム塩。

第 1 図



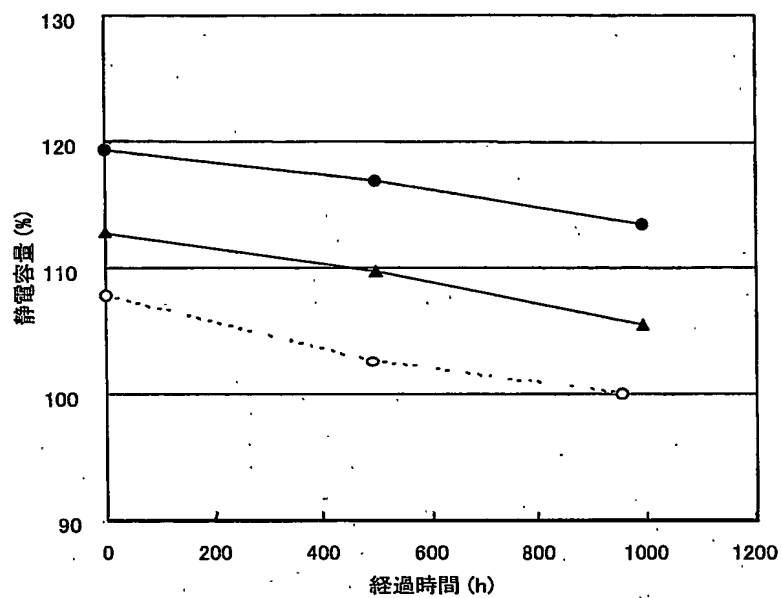
第 2 図



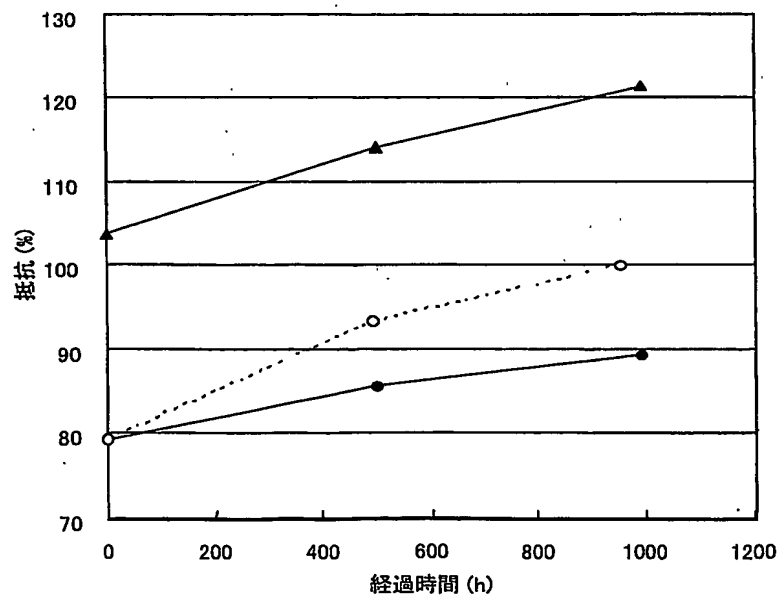
Rest Available Copy



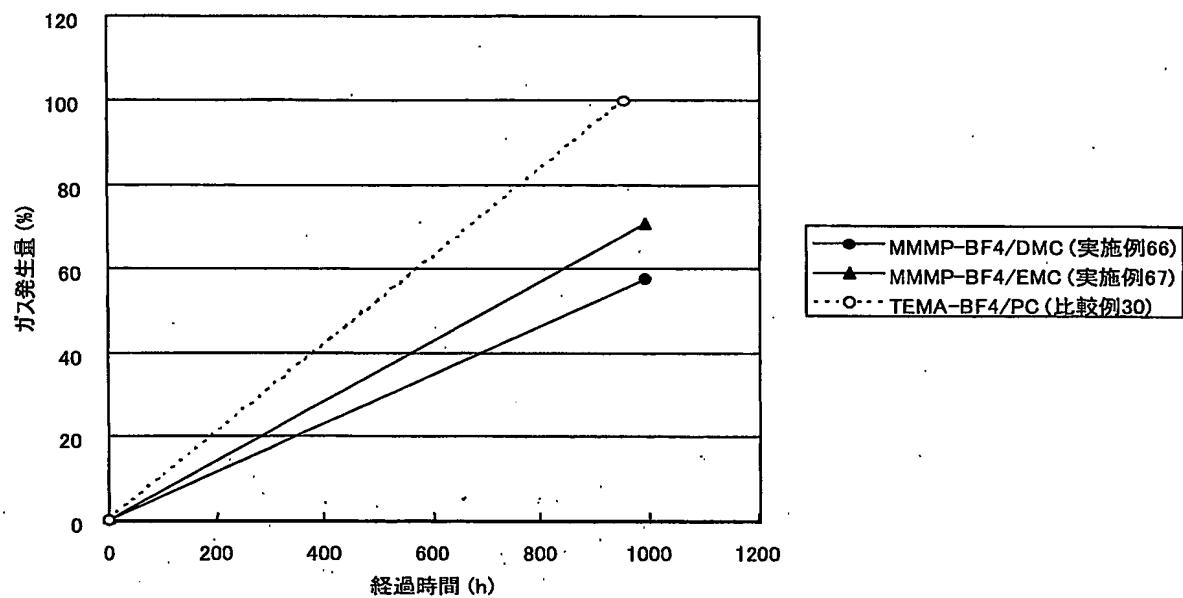
第 3 図



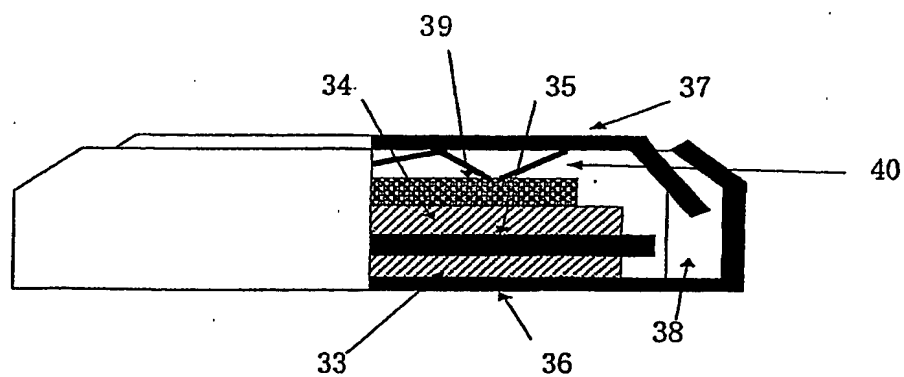
第 4 図



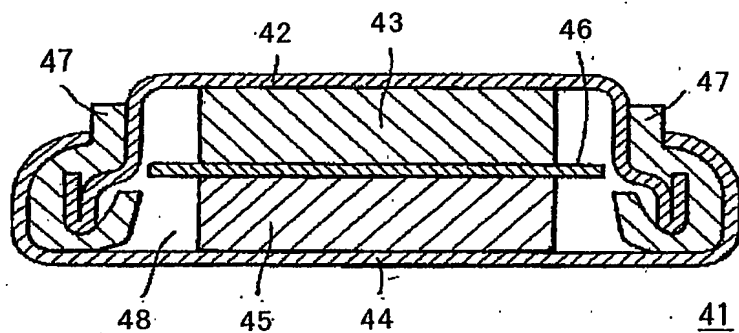
第 5 図



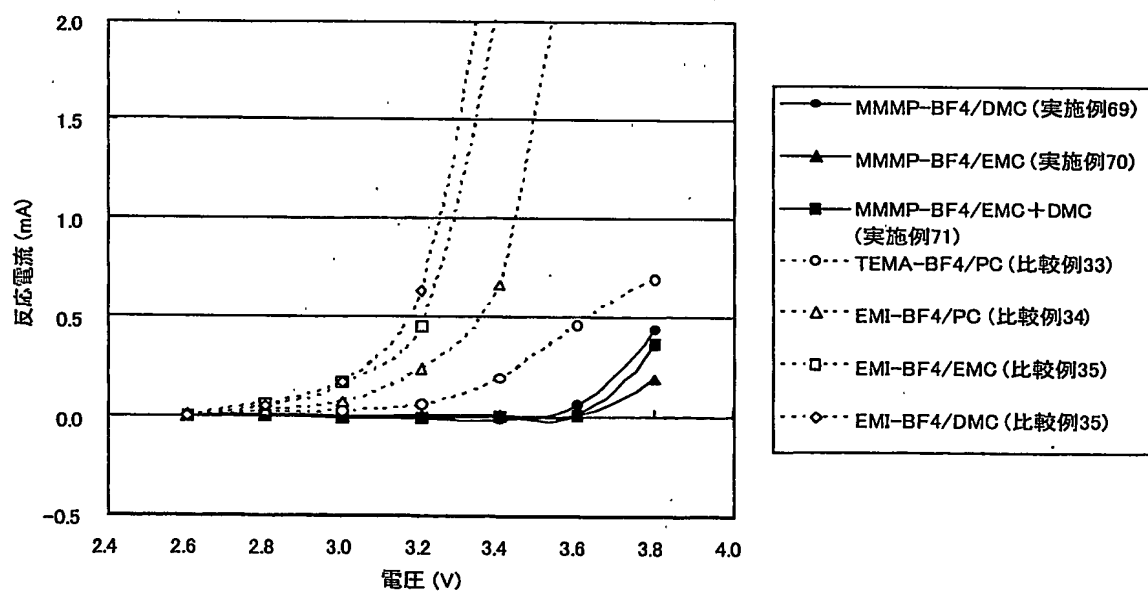
第 6 図



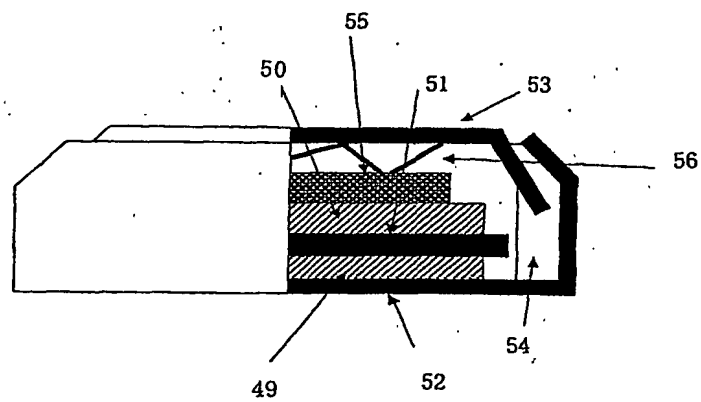
第 7 図



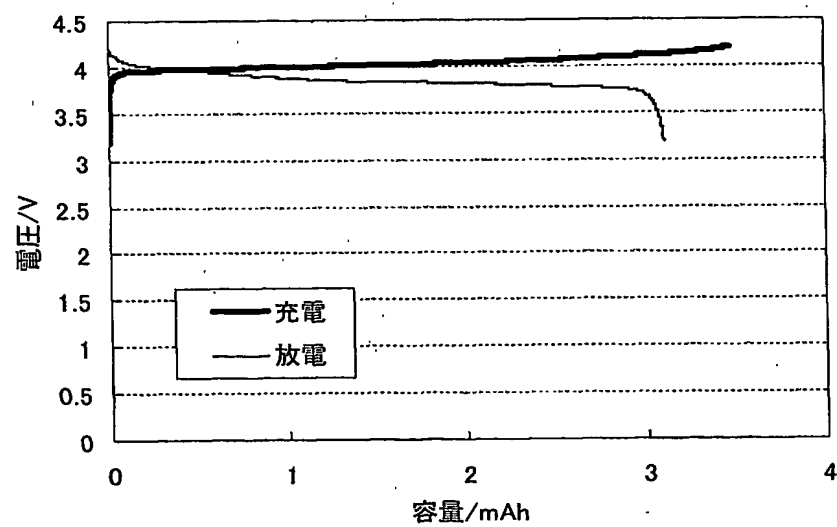
第 8 図



第 9 図



第 10 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009623

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2002/076924 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; particularly, Claims; synthesis example 3	1-4, 6-23, 32-35, 37-48, 56-65, 76-97, 108-125
A	& EP 1380569 A1 & US 2004/094741 A1	5, 24-31, 36, 49-55, 66-75, 98-107
X	PERNAK, J. et al., Antistatic properties of pyrrolidinium, morpholinium, and pyridinium chlorides with alkoxymethyl and alkylthiomethyl groups, Tenside, Surfactants, Detergents, 1993, Vol.30, No.5, p.328-30	118, 119, 122, 123

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 October, 2004 (05.10.04)Date of mailing of the international search report  
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No:

PCT/JP2004/009623

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-006803 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text; particularly, Claims; formula 6, compound, examples 7, 8, 17 & EP 1365427 A2 & US 2003/202316 A1	1-125

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAOLD (STN); CAPLUS (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2002/076924 A1 (日清紡績株式会社) 2002.10.03 全文、特に特許請求の範囲及び合成例3参照 &EP 1380569 A1 &US 2004/094741 A1	1-4, 6-23, 32- 35, 37-48, 56- 65, 76-97, 108 -125
A		5, 24-31, 36, 49-55, 66-75, 98-107

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 佳子

4 P

9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	PERNAK, J. et al., Antistatic properties of pyrrolidinium, morpholinium, and pyridinium chlorides with alkoxymethyl and alkylthiomethyl groups, Tenside, Surfactants, Detergents, 1993, Vol. 30, No. 5, p. 328-30	118, 119, 122, 123
PX	JP 2004-006803 A (旭硝子株式会社) 2004.01.08 全文、特に特許請求の範囲、式6の化合物及び例7、8、17参照 &EP 1365427 A2 &US 2003/202316 A1	1-125